AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

THÈSE

Présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE l'UNIVERSITE DE LORRAINE

Spécialité : **Science des Matériaux**

Présentée par

Agathe VIRFEU

Modélisations et caractérisations des propriétés de nouveaux absorbeurs solaires II-IV-N_2 (II = Mg ou Zn, IV = Ge ou Sn)

Soutenance publique prévue le 14 mars 2022 à Nancy devant le jury composé de **:**

Membres du jury :

Directeur(s) de thèse :	**Jean-François PIERSON**	Professeur, Institut Jean Lamour, Université de Lorraine
	Jean-Pierre VILCOT	Directeur de recherche, Institut d'Électronique de Micro-électronique et de nanotechnologie , Université de Lille 1
Président de jury :	**Sébastien LEBEGUE**	Directeur de Recherche, Laboratoire de Physique et Chimie Théorique, Université de Lorraine
Rapporteurs :	**Marie-Paule BESLAND**	Directeur de recherche, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, Université de Nantes
	Valérie POTIN	Maître de conférences, Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, Université de Bourgogne Franche-Comté
Examinateurs :	**Angélique BOUSQUET**	Maître de conférences, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, Université Clermont Auvergne
	Stéphanos KONSTANTINIDIS	Professeur, Laboratoire de Chimie des Interactions Plasma-Surface, Université de Mons
Membre invité :	**Fahad ALNJIMAN**	Docteur, Ingénieur, Saudi Arabian Military Industries, Riyad

Institut Jean Lamour, UMR 7198, ARTEM - CS 50840-54011 Nancy Cedex

Université de Lorraine – École doctorale : Chimie - Mécanique - Matériaux- Physique (C2MP)

“Sans la curiosité de l’esprit, que serions-nous ? Telle est la beauté et la noblesse de la science : un désir sans fin de repousser les frontières du savoir, de traquer les secrets de la matière et de la vie sans idée préconçue des conséquences éventuelles.”

Marie Curie

“Ce travail est une grande aventure scientifique, mais c’est aussi une belle aventure humaine, l’humanité a fait des pas de géant, mais ce que nous savons est vraiment très, très petit par rapport à ce que nous devons encore savoir.”

Fabiola Gianotti

Remerciements

Ce manuscrit de thèse représente non seulement un travail complet mais aussi une tranche de vie qui s'achève au sein de l'équipe 202 Films Minces pour l'Énergie et Applications du département Chimie et Physique des Solides et des Surfaces de l'Institut Jean Lamour. Durant mon parcours professionnel, de nombreuses personnes m'ont inspirée, épaulée et encouragée et j'aimerais les remercier aujourd'hui en espérant ne pas en oublier car cette thèse a été avant tout une expérience humaine.

En premier lieu, je souhaite remercier Jean-François Pierson pour avoir repris la direction de ma thèse dans des conditions particulières et de m'avoir toujours soutenu avec bienveillance par ses conseils et sa disponibilité. Merci pour son implication tout au long de ces travaux et de sa confiance lorsque je lui ai proposé d'ajouter une partie de calculs théoriques au projet. J'aimerais également le remercier pour les différentes opportunités qu'il m'a offertes notamment en m'incitant à participer au projet de mobilité DrEAM et à la bourse « For Women in Science » de L'Oréal-Unesco. Je voudrais aussi remercier mon co-directeur Jean-Pierre Vilcot pour sa bienveillance et ses conseils lors de la correction de mon manuscrit et de ma soutenance.

Mes remerciements s'adressent également à Patrice Miska qui, après un entretien vidéo et une visite du laboratoire m'a permis d'intégrer cette équipe en me faisant confiance.

Je souhaite remercier tous les membres du Jury : le président M. Sébastien Lebègue, les examinateurs M Stéphanos Konstantinidis et Mme Angélique Bousquet, pour avoir accepté d'être présents pour évaluer et échanger sur ce sujet qui a fait partie de ma vie pendant ces trois dernières années. Un merci tout particulier à Mme Marie-Paule Besland et Mme Valérie Potin d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit, ainsi que pour la qualité de leurs remarques.

Je souhaite maintenant remercier toutes les personnes avec qui j'ai eu la chance de travailler dans les différents centres de compétence de l'Institut Jean Lamour. Tout d'abord, merci au CC-Daum à Danielle Pierre, Alexandre Bouché, Olivier Lerbet (VINCI), Ludovic Pasquier et Pigeat pour leur bonne humeur et leur disponibilité qui m'ont permis de toujours travailler dans d'excellentes conditions. Un grand merci au CC-3M à Christine Gendarme et Denis Mangin mais plus particulièrement à Jaafar Ghanbaja, Sandrine Mathieu et Sylvie Migot avec qui j'ai beaucoup échangé lors de mes formations et séances d'expérimentations. Ils ont toujours été disponibles et d'un grand soutien pendant toute ma thèse. J'aimerais aussi remercier Pascal Boulet et Sébastien Diliberto du CC-Xgamma pour les mesures réalisées et l'aide apportée. Merci à Sébastien Hupont du CC-OL pour sa formation, nos discussions et ses playlists de rock. Enfin merci au CC Ermione et plus particulièrement à Francis Kosior et Bernard Dussoubs pour m'avoir aidé à installer

Wien2k et m'avoir permis d'utiliser le cluster EXPLOR. Je voudrais aussi remercier Émilie Gaudry pour ses nombreux conseils et son aide pour l'utilisation de VASP. Je souhaite aussi la remercier de m'avoir donné l'opportunité de donner des travaux dirigés aux Mines avec elle pendant ces deux dernières années. Enfin, je souhaite remercier Émile Haye pour les mesures d'XPS et les échanges que nous avons pu avoir.

Je voudrais maintenant remercier les membres de l'ANR OPERA avec qui j'ai eu la chance de travailler et qui m'ont fait découvrir leur laboratoire : Wilfried Favre du CEA Le Bourget-du-Lac, Christophe Longeaud et Sylvain LeGall du GeePs Paris-Saclay.

Je veux aussi remercier tous mes collègues de l'équipe 202 avec qui j'ai partagé tant de moment. Un merci tout particulier à David Pilloud pour ses conseils avisés, son aide et sa générosité. Merci aussi à Zil pour sa joie de vivre et nos discussions tardives.

Je désire maintenant remercier Fahad Alnjiman avec qui j'ai travaillé durant toute ma thèse. J'espère ne pas l'avoir trop martyrisé. Il a toujours été d'une grande aide et son amitié est très importante et cela me touche énormément qu'il ait traversé une partie de la planète pour venir faire partie de mon jury en tant qu'invité. Il m'a accompagné dès le premier jour et on est vite devenu complice.

Je souhaite maintenant remercier tout particulièrement ceux qui m'ont accueilli dans leur famille et sans qui ma vie à Nancy aurait été bien différente, je veux bien sûr parler de vous les Cubains. Vous m'avez tout de suite adopté après m'avoir fait passer le test d'une soirée bien arrosée Delirium+Mojo dont vous avez bien le secret. À partir de là, je vous ai bien taquiné sur votre accent et je suis devenue la secrétaire française. Je voudrais tout d'abord dire merci à Alejandro (future demoiselle d'honneur) pour son aide et son enthousiasme notamment lorsqu'il s'agit d'aller boire un café une bière quel que soit ton niveau de fatigue ou de travail. Merci à Alexis pour ses débats musclés qui n'en finisse jamais, pour les fous rires, ses cours de salsa et de prononciation espagnol : pero (ah non toujours pas). Merci à toi Clau d'avoir toujours été là pour moi. Petit gabari mais très gourmande à n'importe quelle heure de la journée elle est toujours partante pour une baignade quelle que soit la température même à 1500 m d'altitude. Elle contraste avec M. Borroto qui ne peut pas mettre un orteil dans l'eau en dessous de 30°C. Enfin merci à Mariana pour ses bons petits plats brésiliens, son expertise amphibienne est toujours appréciée lors de nos balades en forêt. Merci au petit dernier Adrian, le petit frère de cimafunk, pour sa bonne humeur et ses compliments maladroits.

I would like to thank the king of mumbai for all our laughs. Your constant happiness was always a bright sun in the lab. Our friendship is so strong that people thought we were a couple. Your knowledges about the menu of all the Nancy bars is clearly a plus for a perfect evening party.

Je souhaite aussi remercier tous ceux avec qui j'ai travaillé et que j'ai cité précédemment mais aussi d'autres personnes qui ne sont plus au laboratoire mais avec qui j'ai passé de très bons moments comme Feriel et Vitalys.

Je souhaite maintenant remercier tous mes amis d'ingé et de CPI qui m'ont soutenu et encouragé. Merci à ma copine de galère Lolo qui est toujours là dans les bons et les mauvais moments, elle trouve toujours les mots justes. Merci à la plus ancienne de mes amis Mathou qui fait partie de ma famille et avec qui j'ai partagé tellement d'aventures. Même lorsque j'étais loin de toi tu restais toujours à mes côtés.

Je désire remercier mon ancien chef et ami Rabih Al Rahal Al Orabi pour m'avoir formé, soutenu, accompagné et sans qui je n'aurai jamais entrepris une telle aventure professionnelle. Merci aussi à tous mes anciens collègues de Solvay et plus particulièrement à Nicolas et Julien pour leur amitié et leur énergie qui m'ont manqué au quotidien.

Je voudrais maintenant remercier ma famille qui a toujours été derrière moi, notamment mes parents qui m'ont inculqué cette curiosité scientifique dès le plus jeune âge. Ils m'ont toujours soutenu à poursuivre mes projets même lorsque je leur ai dit que je redéménageais pour la dixième fois dans une nouvelle région pour reprendre mes études (et oui ce n'est jamais fini). Je remercie ma sœur qui désormais n'est plus la seule docteure de la famille. Inconsciemment on prend tous exemple sur quelqu'un et je pense que pour mon cas elle a été mon modèle. Ce n'est d'ailleurs pas un hasard si j'ai soutenu le jour de son anniversaire. Elle veille toujours sur moi-même lorsque j'étais au bout du monde, au pays du soleil levant, arigato gazaimasu. Je voudrais aussi remercier mes deux grands-mères qui sont et qui ont toujours été des femmes de caractère, inspirantes qui m'ont toujours poussé à poursuivre mes rêves.

Enfin j'aimerais remercier celui qui est à mes côtés depuis plus de 10 ans et qui me supporte depuis le premier jour. Il est toujours là pour moi, dans n'importe quelle circonstance. Il m'écoute lui raconter mes problèmes, il me remonte le moral quand je suis triste, il m'encourage quand je baisse les bras et il me console quand je subis un échec. Les mots sont peu de choses pour lui dire merci pour tout cela, je le sais. Mais je tenais à le faire. Merci infiniment pour tout mon amour.

Enfin je souhaite dédier cette thèse à mon grand-père qui n'a pas pu être là le jour de ma soutenance mais qui a toujours cru en moi et j'espère qu'il sera fier du chemin parcouru, lui qui a enseigné l'électronique et qui a vu naître les premières cellules photovoltaïques.

Table des matières

Introduction générale 1

I. Chapitre 1 : Une nouvelle famille de semi-conducteurs de type II-IV-N_2 (avec II = Zn, Mg et IV = Sn, Ge) pour des applications photovoltaïques 4

I.1 Introduction 5

I.2 Famille II-IV-N_2 : une alternative aux composés nitrurés III-N 6

I.2.1 Présentation générale de la structure cristalline de ces matériaux II-IV-N_2 8

I.2.2 Études théoriques : prédiction du potentiel des semi-conducteurs II-IV-N_2 comme absorbeurs du spectre solaire 11

I.3 $ZnSnN_2$: un matériau complexe mais prometteur 16

I.3.1 Différentes voies de synthèse 16

I.3.2 Une structure cristalline difficile à identifier 19

I.3.3 Un matériau instable aux propriétés variables 22

I.3.4 L'effet de l'oxygène sur les propriétés du matériau 25

I.4 $ZnGeN_2$: un semi-conducteur de la famille II-IV-N_2 avec une énergie de bande interdite plus élevée 27

I.4.1 Analyse de la structure cristalline par différentes voix de synthèse 27

I.4.2 Les propriétés mesurées en comparaison avec les prédictions 32

I.5 $MgSnN_2$: un nouveau matériau avec des propriétés intéressantes 34

I.5.1 Différentes conditions de synthèses déjà rapportées 34

I.5.2 Propriétés optiques et électriques mesurées 36

I.6 Conclusion 39

II. Chapitre 2 : Méthodes expérimentales de croissance et caractérisations des films minces et paramètres de modélisation théorique 40

II.1 Introduction 41

II.2 Méthodes expérimentales de synthèse et de caractérisation 41

II.2.1 Croissance des films minces par co-pulvérisation cathodique 41

II.2.2 Méthodes de caractérisation 51

II.3 Modélisation et méthodes de calculs 67

II.3.1 Réseaux considérés pour des systèmes solides organisés 67
II.3.2 Les méthodes de calculs 68
II.3.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) 70
II.3.4 Une approche différente : LAPW (linearized augmented plane wave) 72
II.3.5 L'équation de Boltzmann 73
II.3.6 Densité d'états et fonctions de Bloch 74
II.3.7 Propriétés optiques calculées 75
II.3.8 Méthodes de calculs computationnels utilisées 76
II.4 Conclusion 77
III. Chapitre 3 : Amélioration des propriétés des films de $ZnSnN_2$ par l'utilisation de la polarisation RF lors de la croissance à température ambiante par co-pulvérisation réactive 78
III.1 Introduction 79
III.2 Études préliminaires 80
III.2.1 Optimisation du procédé d'élaboration des couches minces 80
III.2.2 Mise en évidence de l'oxygène dans les films de $ZnSnN_2$ 83
III.3 Paramètres d'élaboration des couches minces de $ZnSnN_2$ 88
III.4 Résultats et discussion 89
III.4.1 Étude de la composition des films de $ZnSnN_2$ 89
III.4.2 Étude de la structure des films de $ZnSnN_2$ déposés avec polarisation du substrat 91
III.4.3 Étude de la morphologie des films de $ZnSnN_2$ déposés avec polarisation du substrat 94
III.4.4 Caractérisation microstructurale fine des films de $ZnSnN_2$ déposés avec polarisation du substrat 96
III.4.5 Étude des propriétés optiques des films de $ZnSnN_2$ 98
III.4.6 Étude des propriétés électriques des films de $ZnSnN_2$ 104
III.5 Premiers résultats sur l'effet de la tension de polarisation sur l'incorporation d'oxygène dans les films après leur synthèse 107
III.6 Discussion et conclusion 110
IV. Chapitre 4 : Effet de la température de dépôt sur les propriétés de films de $ZnGeN_2$ 112
IV.1 Introduction 113

IV.2 Études préliminaires 114
IV.3 Paramètres d'élaboration des couches minces de $ZnGeN_2$ 118
IV.4 Résultats et discussion 119
IV.4.1 Structure des films de $ZnGeN_2$ pour différentes températures de dépôt 119
IV.4.2 Étude de l'évolution de la morphologie de surface des films de $ZnGeN_2$ 121
IV.4.3 Étude de la composition des films de $ZnGeN_2$ 123
IV.4.4 Caractérisations à l'échelle nanométrique des films de $ZnGeN_2$ déposés à différentes températures 126
IV.4.5 Propriétés optiques des couches minces de $ZnGeN_2$ 133
IV.5 Discussion et conclusion 142
V. Chapitre 5 : Approches théoriques et expérimentales pour la détermination des propriétés fonctionnelles des films minces de $MgSnN_2$ 144
V.1 Introduction 145
V.2 Études préliminaires 146
V.2.1 Étude de la stœchiométrie métallique 146
V.2.2 Effet de la polarisation du substrat 148
V.3 Paramètres d'élaboration des couches minces de $MgSnN_2$ 152
V.4 Résultats et discussion 153
V.4.1 Étude de la composition des films $MgSnN_2$ 153
V.4.2 Étude de la structure et de la morphologie des films $MgSnN_2$ 153
V.4.3 Étude expérimentale des propriétés optiques 161
V.4.4 Étude des propriétés électriques des films de $MgSnN_2$ 163
V.4.5 Détermination théorique (DFT) des propriétés de $MgSnN_2$ 166
V.5 Discussion et conclusion 172
Conclusion et perspectives générales 173
Références 177

Introduction générale

L'intérêt porté à l'urgence climatique est une préoccupation plus qu'actuelle et une part des actions à mettre en place concerne la production d'électricité verte. Le défi majeur de la prochaine décennie est la mise en place d'une stratégie de production d'énergie européenne pour mettre en application les engagements actés lors de l'accord de Paris[1]. Depuis une vingtaine d'années, la recherche n'a cessé de développer des matériaux dont la vocation est d'apporter une solution durable pour la transition énergétique. Suite à la découverte de l'effet photovoltaïque[2] et au développement des cellules à base de silicium, le marché du solaire a pu répondre aux prémices de la course effrénée vers les énergies renouvelables. En effet, pour que les objectifs de réduction de 40% de la consommation d'énergies fossiles d'ici à 2030 soient atteints, la France prévoit de multiplier par au moins 7 la puissance du parc solaire photovoltaïque afin d'arriver à la neutralité carbone d'ici 2050. L'équipe Films Minces pour l'Énergie et Applications de l'Institut Jean Lamour a pris part à la recherche de matériaux toujours plus économiques et non-toxiques depuis plusieurs années par la croissance d'oxyde de cuivre, de zinc ou encore de pérovskites toujours plus innovantes[3,4].

Depuis plusieurs décennies, les cellules photovoltaïques n'ont fait qu'évoluer et différentes générations ont vu le jour. Les premiers dispositifs étaient fabriqués en silicium massif avec une simple jonction entre deux semi-conducteurs (de type p et n). Puis une seconde génération est apparue pour créer des panneaux souples, légers et faciles à installer qui sont des cellules à couches minces avec une zone d'absorption réduite. Les constituants sont des matériaux différents avec du silicium amorphe ou encore des composés de cuivre, indium, gallium et sélénium (CIGS). Puis la 3^{ième} génération se décompose en deux parties puisqu'il y a aussi bien des cellules inorganiques qu'organiques. De très forts rendements peuvent maintenant être atteints grâce notamment à l'utilisation de cellules multi-jonctions composées de 2 ou 3 empilements. Elles permettent d'absorber un spectre lumineux plus étendu. Ces architectures complexes sont optimisées pour arriver à un équilibre entre la part de photons absorbés, la collecte des porteurs générés et la diminution des pertes résistives. Le dernier rapport de *The National Renewable Energy Laboratory* (NREL) regroupe l'évolution de l'efficacité des cellules solaires au cours du temps en les répertoriant selon cinq catégories de par leurs méthodes de fabrication (figure 1)[5]. Parmi toutes les configurations possibles, les cellules inorganiques à multi-jonctions présentent un attrait considérable car elles sont à ce jour les plus efficaces avec un record mesuré par le NREL à 47.1 % (AlGaInP/AlGaAs/GaAs/GaInAs). Les semi-conducteurs utilisés principalement pour ces architectures complexes font partie de la famille III-N (nitrures d'éléments de la colonne III du tableau périodique).

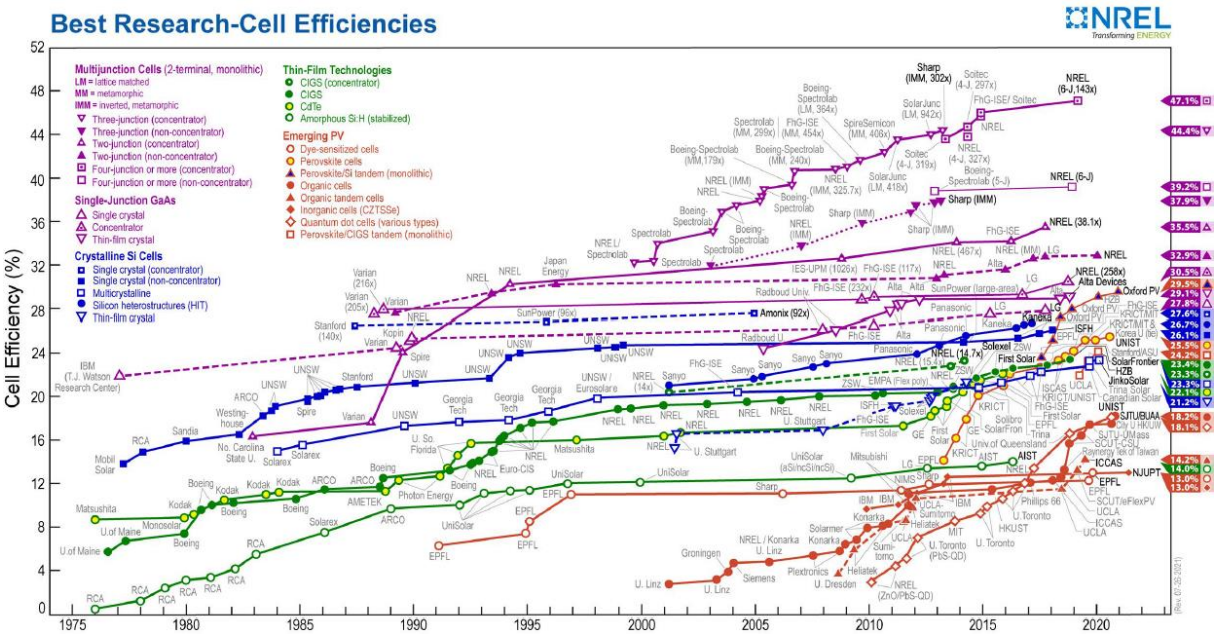


Figure 1 : Graphique répertoriant l'évolution de l'efficacité des cellules solaires au fil des années (réalisé par le National Renewable Energy Laboratory)[5]

Pour satisfaire les exigences environnementales, il est nécessaire de rechercher et de développer des matériaux semi-conducteurs dont les éléments constitutifs sont abondants, non-toxiques et accessibles pour respecter au maximum une vison éco-conceptrice des énergies de demain. Une alternative, qui a vu le jour depuis quelques dizaines d'années déjà, est l'étude de la famille de semi-conducteurs II-IV-N_2. En effet, suite à l'utilisation des outils de calculs qui permettent de prédire les propriétés clés des matériaux, ce type de nitrures semble convenir aux cahiers des charges définis par les précédentes études. Mes travaux de recherche s'articulent autour des nitrures de zinc et d'étain ($ZnSnN_2$) et de leurs dérivés ($ZnGeN_2$ et $MgSnN_2$). La croissance de ces matériaux est réalisée par pulvérisation magnétron réactive afin de travailler avec une technique largement utilisée industriellement pour produire des couches minces à grande échelle et à faible coût.

Les premières prédictions théoriques avaient démontré le potentiel modulable de cette famille de matériaux : ils pourraient absorber une grande partie du spectre solaire et donc augmenter l'efficacité des cellules photovoltaïques[6]. Cependant, les résultats expérimentaux les plus récents montrent encore des difficultés pour satisfaire cet objectif de par la sensibilité de ces matériaux vis-à-vis de l'oxygène et également de par une cristallisation délicate qui influent sur leurs propriétés d'usage[7–9]. Dans la suite de ce manuscrit, différentes pistes d'étude vont permettre de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu dans la croissance de ces matériaux et les relations structures-propriétés.

Le chapitre 1 sera consacré à la présentation bibliographique, aussi bien d'un point de vue théorique qu'expérimental, de cette famille de matériaux II-IV-N_2 en se focalisant sur les trois

composés $ZnSnN_2$, $ZnGeN_2$ et $MgSnN_2$. Cette partie a pour vocation de mettre en lumière les problématiques qui peuvent modifier les propriétés de ces systèmes et de présenter les objectifs de cette thèse.

Le chapitre 2 décrit les techniques expérimentales de croissance et de caractérisation des couches minces ainsi que les méthodes de calculs pour la prédiction des propriétés optoélectroniques par DFT.

Le chapitre 3 est dédié au matériau $ZnSnN_2$ en étudiant l'effet de la polarisation du substrat pendant la croissance des films afin de diminuer la contamination d'oxygène dans les couches minces et d'améliorer leurs propriétés résultantes telles que les propriétés électriques et optiques.

Dans le chapitre 4, la croissance du matériau $ZnGeN_2$ à différentes températures de dépôt est discutée et une étude complète de la composition et de la microstructure est réalisée. En effet, ce système nécessite un apport d'énergie supplémentaire pour pouvoir cristalliser. Néanmoins l'utilisation du chauffage pendant la croissance engendre une différence de stœchiométrie locale du fait de la forte pression de vapeur saturante du zinc qui se répercute sur la structure des films et les propriétés optiques.

Enfin, le chapitre 5 est consacré à un tout nouveau matériau de la famille II-IV-N_2 qui est le $MgSnN_2$ avec une énergie de bande interdite intermédiaire entre $ZnSnN_2$ et $ZnGeN_2$. La synthèse de ce matériau à différentes températures de dépôt a pour objectif d'étudier la substitution du zinc par le magnésium et l'évolution des propriétés structurales, électriques et optiques.

Enfin, les principaux résultats de cette thèse sont présentés dans la conclusion générale du manuscrit. Des perspectives d'études à mener pour continuer ce travail sont également mentionnées.

I. Chapitre 1 : Une nouvelle famille de semi-conducteurs de type II-IV-N_2 (avec II = Zn, Mg et IV = Sn, Ge) pour des applications photovoltaïques

Table des matières

I.1 Introduction 5

I.2 Famille II-IV-N_2 : une alternative aux composés nitrurés III-N 6

I.2.1 Présentation générale de la structure cristalline de ces matériaux II-IV-N_2 8

I.2.2 Études théoriques : prédiction du potentiel des semi-conducteurs II-IV-N_2 comme absorbeurs du spectre solaire 11

I.3 $ZnSnN_2$: un matériau complexe mais prometteur 16

I.3.1 Différentes voies de synthèse 16

I.3.2 Une structure cristalline difficile à identifier 19

I.3.3 Un matériau instable aux propriétés variables 22

I.3.4 L'effet de l'oxygène sur les propriétés du matériau 25

I.4 $ZnGeN_2$: un semi-conducteur de la famille II-IV-N_2 avec une énergie de bande interdite plus élevée 27

I.4.1 Analyse de la structure cristalline par différentes voix de synthèse 27

I.4.2 Les propriétés mesurées en comparaison avec les prédictions 32

I.5 $MgSnN_2$: un nouveau matériau avec des propriétés intéressantes 34

I.5.1 Différentes conditions de synthèses déjà rapportées 34

I.5.2 Propriétés optiques et électriques mesurées 36

I.6 Conclusion 39

I.1 Introduction

Afin d'élargir les fonctionnalités des matériaux optoélectroniques, une recherche très soutenue a permis la découverte des semi-conducteurs III-V (association d'éléments des colonnes III et V du tableau périodique de Mendeleïev). L'utilisation de ces matériaux connaît une grande expansion dans le contexte actuel pour améliorer leurs performances et contribuer à la transition énergétique, notamment les nitrures de type III-N. En effet, ces matériaux largement utilisés dans les diodes électroluminescentes (LEDs) car ils permettent d'émettre dans une large gamme de longueur d'onde (~ 500 à 2000 nm), ont remplacé les lampes classiques à plus faible durée de vie et moins efficaces. Cependant, l'application de ces nitrures est plus large car ils s'avèrent être de très bons candidats pour les cellules photovoltaïques grâce à leurs propriétés ioniques (typiques des oxydes et des fluorures) et covalentes (typiques des sulfures et des phosphorures) intermédiaires[10,11]. En effet, le caractère ionique des nitrures permet une tolérance plus importante aux défauts structurels grâce à une proximité entre les extrema des bandes et les orbitales atomiques[12]. De plus, le caractère partiellement covalent est dû à l'énergie plus élevée de l'orbitale 2p de l'azote (meilleure hybridation avec les orbitales métalliques) conduisant à des énergies de bande interdite plus faibles et de meilleures propriétés de transport des charges[13].

Cependant, bien qu'utilisés en petite quantité, les métaux comme l'indium et le gallium sont devenus indispensables à la fabrication de matériaux semi-conducteurs présents dans la quasi-totalité des technologies que nous utilisons quotidiennement. Les besoins en ces métaux ne cessent donc de croître puisqu'ils sont à l'origine des performances des nouvelles générations de matériaux innovants dans le domaine de l'optoélectronique. Même si nous ne pouvons pas parler d'épuisement de ces ressources à l'heure actuelle, l'émergence de tensions d'approvisionnement apparaissent déjà et il convient de s'orienter vers des matériaux composés d'éléments plus abondants (tel que le magnésium ou encore l'étain). En effet, les ressources minières en terme de Ga et In (sous-produits de l'extraction de zinc) se sont considérablement appauvries, ce qui rend l'usage de ces matériaux onéreux.

La recherche de matériaux de substitution a permis de mettre en évidence une catégorie de semi-conducteurs ayant des propriétés similaires dans lesquels un élément de la colonne III est remplacé par deux éléments des colonnes II et IV donnant ainsi naissance à la famille de semi-conducteurs II-IV-N_2. Dans ce premier chapitre nous présenterons les caractéristiques structurales de cette famille ainsi que les premières prédictions du potentiel de ces matériaux en tant qu'absorbeur optique. La suite de cette étude bibliographique s'axera sur trois matériaux en particulier qui sont le $ZnSnN_2$, le $ZnGeN_2$ et le $MgSnN_2$. Les études expérimentales et théoriques déjà reportées dans la littérature nous permettront de soulever des problématiques auxquelles nous essayerons de répondre dans les chapitres suivants.

I.2 Famille II-IV-N_2 : une alternative aux composés nitrurés III-N

Cette nouvelle famille de semi-conducteurs II-IV-N_2 offre une large gamme de possibilités de matériaux et donc de propriétés. En effet, les éléments de la colonne II peuvent aussi bien correspondre à du zinc ou du cadmium mais aussi à du béryllium, du magnésium, du calcium ou encore du baryum. Il est facile d'éliminer l'étude du cadmium et du béryllium de par leur toxicité reconnue pour l'homme qui en font des éléments difficiles à manipuler. Quant aux éléments de la colonne IV, les recherches se sont axées sur le silicium, le germanium et l'étain.

Les premiers matériaux à avoir été étudiés sont les composés à base de zinc : $ZnSiN_2$, $ZnSnN_2$ et $ZnGeN_2$. Ils ont une structure très proche des matériaux analogues de la famille III-N : AlN, GaN et InN. Par exemple, le composé $ZnGeN_2$ pourrait remplacer le GaN puisque le désaccord de maille entre les deux matériaux est inférieur à 1%[14]. Tout comme les alliages de type InGaN, cette nouvelle famille de composés de type Zn-IV-N_2 offre une large gamme de valeurs de bande interdite, allant de 1,4 eV pour $ZnSnN_2$ à 5,7 eV pour $ZnSiN_2$, couvrant ainsi une large partie du spectre solaire. Paudel *et al.*[15,16] publient, en 2008 et 2009, une première étude complète sur les propriétés variées de ces composés. En effet, comme pour la famille III-N, l'avantage de cette famille de matériaux est que leurs propriétés sont facilement modulables en contrôlant leur stœchiométrie. De plus, les paramètres de mailles sont aussi très proches et il est facile d'obtenir des composés mixtes sans séparation de phase. La figure I.1 recense les différents matériaux envisageables à ce jour pour remplacer le groupe de semi-conducteurs III-N.

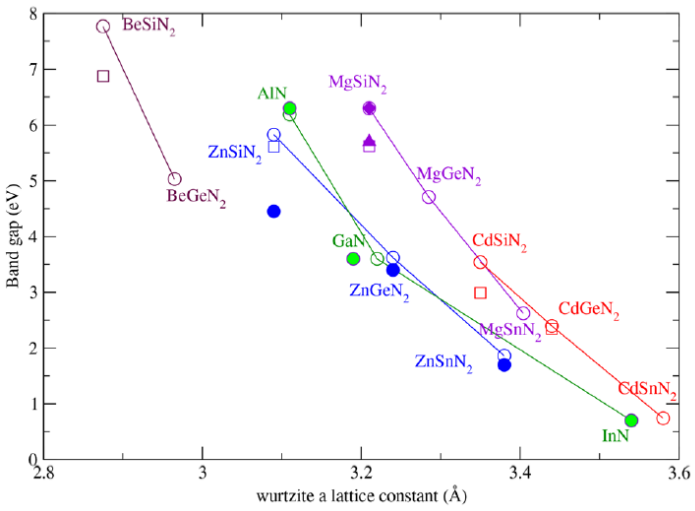


Figure I.1 :Énergie de bande interdite en fonction du paramètre de maille a des composés II-IV-N_2 et III-N. Les cercles et carrés non pleins correspondent respectivement à une bande interdite directe et indirecte calculées. Les symboles remplis correspondent aux énergies de bande interdite obtenues expérimentalement[17].

Les énergies de bande interdite de ces matériaux couvrent le spectre visible et la région UV donnant une multitude de possibilités pour leur utilisation dans les applications optoélectroniques. Même si les lignes droites ne représentent que des indicateurs visuels, on

remarque une grande flexibilité en utilisant l'ingénierie des structures de bande[17]. Pour la suite de ce manuscrit nous recherchons des semi-conducteurs pour une application optoélectronique notamment dans le domaine du photovoltaïque ce qui écarte l'étude des composés ayant des énergies de bande interdite supérieures à 4 eV.

Afin de continuer la démarche visant à réduire les coûts pour permettre l'accès à l'énergie solaire le plus abordable possible, la recherche de ces matériaux s'est principalement concentrée sur un procédé de fabrication facilement transposable à grande échelle : la pulvérisation cathodique magnétron. En effet, ce procédé de dépôt physique en phase vapeur (PVD) est une technique de synthèse de revêtements largement utilisée dans de nombreux domaines comme la mécanique, l'optique, l'électronique, les industries chimiques ou encore l'aéronautique. Ainsi une production de masse à faible coût est largement envisageable si ces matériaux répondent aux cahiers des charges définis par les industriels. La figure I.2 montre un exemple des propriétés optiques du composé $ZnSnN_2$ comme absorbeur solaire comparé aux principaux matériaux dominant le marché actuel[18]. Un coefficient d'absorption élevé est reporté pour ce film de $ZnSnN_2$ déposé à température ambiante par pulvérisation magnétron réactive. Il permet d'absorber la grande majorité des photons du spectre solaire AM1,5 représenté ici, s'étendant des ultra-violets aux infra-rouges proches. En comparaison, la gamme d'absorption de $ZnSnN_2$ est plus large que celle de a-Si:H et analogue à celles de InP, CdTe, et GaAs. Ces résultats confirment que $ZnSnN_2$ est un matériau prometteur pour les applications photovoltaïques et que ces dérivés permettront de moduler les propriétés tout en adoptant une démarche éco-responsable. Cependant, nous pouvons porter un regard critique sur cette figure puisque l'énergie de bande interdite est mesurée à 1,9 eV (correspond à une longueur d'onde de 653 nm). Or la courbe d'absorbance montre une longueur d'onde de coupure autour de 900-1000 nm ce qui n'est pas en adéquation avec l'énergie de bande interdite annoncée précédemment dans la publication.

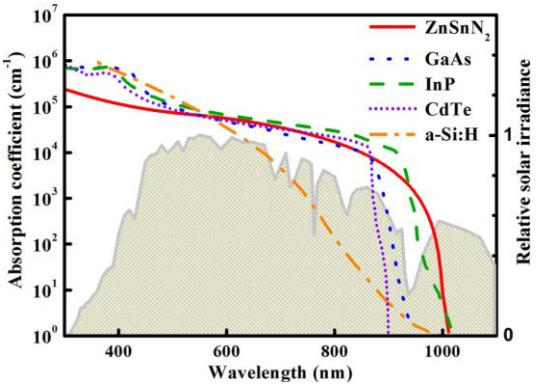


Figure I.2 : Représentation graphique du spectre solaire AM1,5 et du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde de la lumière pour $ZnSnN_2$, GaAs, InP, CdTe, et a-Si:H[18].

Par conséquent, dans la suite de ce manuscrit, l'étude se focalisera sur trois principaux matériaux de cette famille qui sont : $ZnSnN_2$, $ZnGeN_2$ et $MgSnN_2$.

I.2.1 Présentation générale de la structure cristalline de ces matériaux II-IV-N_2

Pour comprendre la structure cristalline de cette famille de matériaux, il est important d'étudier leur formation. La plupart des semi-conducteurs III-V (III = Al, Ga, In et V = P, As, Sb) cristallisent dans une structure appelée zinc blende (de groupe d'espace $F\bar{4}3m$) dérivée de la structure cristalline à faces centrées avec deux espèces atomiques différentes. Cette structure conduit à la famille de matériaux ternaires ayant une structure chalcopyrite (groupe d'espace $I\bar{4}2m$). L'anion ajuste alors sa position à l'intérieur du tétraèdre afin d'optimiser ses longueurs de liaison avec les cations du groupe II et du groupe IV. Ceci amène à une structure tétragonale qui permet la relaxation du rapport c/a[6]. Cependant, les composés nitrurés binaires ont une structure différente qui engendre des nouvelles possibilités. En effet, bien que dérivant des composés binaires nitrurés III-N dont la structure wurtzite hexagonale (groupe d'espace $P6_3mc$) est connue, la structure de cette nouvelle famille de matériaux n'est pas parfaitement définie. Elle s'obtient par construction en remplaçant alternativement l'élément III par un élément II et par un élément IV afin de garantir la neutralité électrique dans le cristal. En effet, si l'on respecte que chaque anion (azote) est entouré de deux ions du groupe II et de deux ions du groupe IV, les exigences locales de valence sont toujours remplies. La maille est formée par l'arrangement de tétraèdres où l'atome métallique (groupe II ou IV) se trouve au centre entouré par 4 atomes d'azote. Cette répartition conduit à deux polymorphes ordonnés de structures orthorhombiques qui sont : la structure orthorhombique β-$NaFeO_2$ de groupe d'espace $Pna2_1$ et une autre structure orthorhombique de groupe d'espace $Pmc2_1$ (figure I.3). Les études théoriques ont montré que ces deux structures sont les plus énergétiquement stables avec une énergie de formation quasi-égale[19].

En opposition à ces deux structures ordonnées, il existe d'autres structures dont le sous réseau cationique est désordonné. On retrouve premièrement, une structure simplement wurtzite où les cations se situent sur les mêmes sites atomiques mais sont répartis aléatoirement avec une probabilité ½ d'avoir un élément de la colonne II ou de la colonne IV. Cette structure ne respecte pas la règle de l'octet et peut être difficile à distinguer par rapport à une structure orthorhombique ordonnée. En effet, l'étude de Quayle et al.[20] a montré la possibilité du respect de la règle de l'octet dans une structure, appelée wurtzite désordonnée, en la considérant comme un empilement de plans présents dans les structures $Pna2_1$ et $Pmc2_1$. Ainsi, on peut comprendre la complexité de l'ordre et du désordre dans ces dérivés ternaires puisque les structures orthorhombiques sont des super-mailles déformées à partir des positions atomiques de la structure wurtzite idéale initiale des composés binaires. Par ailleurs, une confusion existe lors de la dénomination de la structure wurtzite puisque dans certaines publications, elle désigne la structure hexagonale (groupe d'espace $P6_3mc$) et dans d'autres cas la structure trigonale (groupe d'espace $Pm3_1$). Par conséquent, lorsque cela est possible le groupe d'espace sera mentionné.

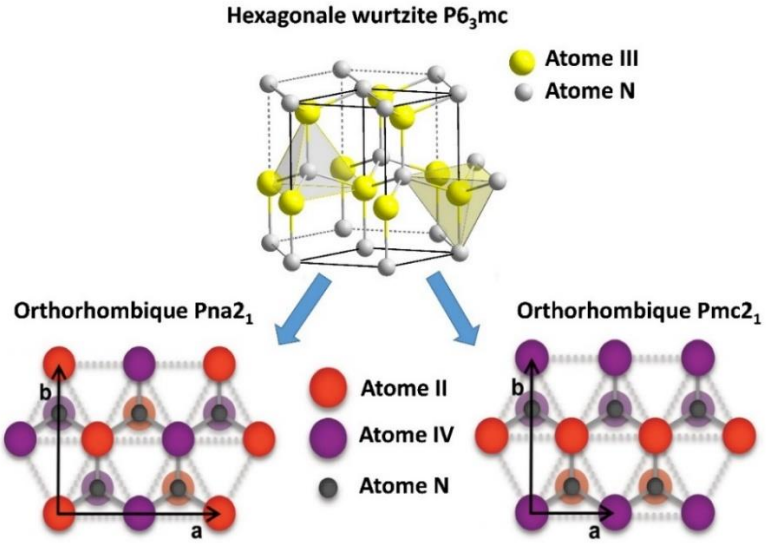


Figure I.3 : Structures orthorhombiques (groupe d'espace $Pna2_1$ et $Pmc2_1$) dérivées de la structure wurtzite des nitrures III-N avec un sous-réseau cationique ordonné. Les structures des composés II-IV-N_2 sont arrangées selon le plan c hexagonal (image modifiée à partir des travaux de Lahourcade et al.[19]).

Une autre structure possible a aussi été rapportée dans la littérature pour le composé $ZnSnN_2$ par le groupe Feldberg *et al.*[21], en 2013. Sur des films épitaxiés par MBE, les figures de pôles mesurées par diffraction des rayons X à un angle $2\theta = 22°$ laissent suggérer une structure monoclinique induite par un désordre du sous-réseau cationique. En résumé, les différentes structures rapportées dans la littérature sont présentées dans la figure I.4 pour les composés dérivés du zinc : Zn-IV-N_2. Il est plus judicieux de considérer la structure de ces matériaux par la présence d'un désordre local dans l'empilement aléatoire des différentes structures possibles.

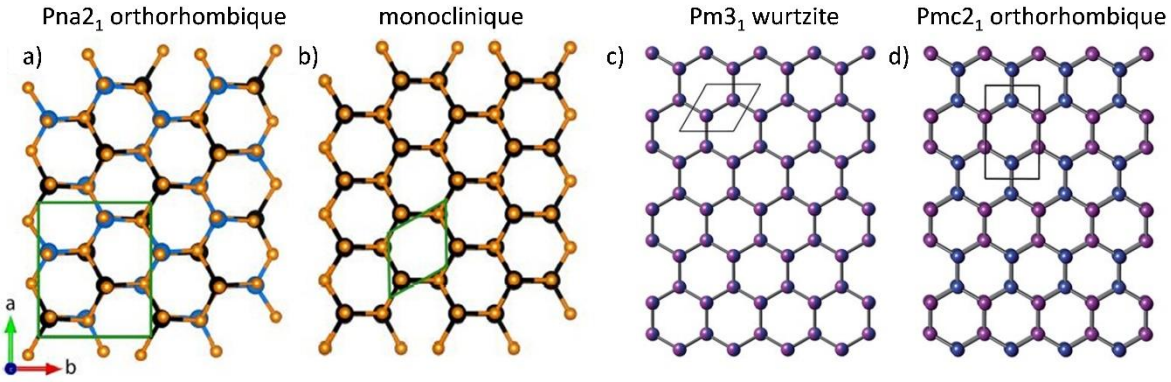


Figure I.4 : Différentes structures possibles pour Zn-IV-N_2 déjà rapportées : a) orthorhombique $Pna2_1$ où les positions atomiques de Zn et Sn sont distinctes (bleu et noir), b) monoclinique où les positions atomiques de Zn et Sn sont aléatoires (noir)[21]. c) wurtzite $Pm3_1$ où les sites cationiques de Zn et Sn sont aléatoires (probabilité ½ violet et bleu), d) orthorhombique $Pmc2_1$ où les positions atomiques de Zn et Sn sont distinctes (violet et bleu)[22].

Les premières études théoriques concernant les dérivés au magnésium : Mg-IV-N_2 ont été réalisées avec une structure orthorhombique $Pna2_1$[23–25]. Ils observent un bon accord avec les premiers résultats expérimentaux réalisés sur $MgSiN_2$[26] et $MgGeN_2$[27]. Dans la première étude expérimentale sur le composé $MgSnN_2$, publiée par Makin *et al.*[28], on retrouve les structures

dérivées de la wurtzite selon l'ordre du réseau sous-cationique. Cependant, en 2020, la synthèse de poudre de $MgSnN_2$ sous haute pression a permis de découvrir une structure encore jamais mise en évidence jusqu'alors qui est de type rocksalt désordonné (groupe d'espace Fm3m) avec une occupation aléatoire des positions atomiques par le Mg et Sn[29]. On retrouve cette structure dans d'autres composés ternaires de type ABX_2 comme $NaFeO_2$ qui a deux polymorphes : la phase α dérivée de la rocksalt et la phase β dérivée de la wurtzite. De plus, des structures rocksalt ont déjà été rapportées dans la littérature pour les composés binaires AlN et GaN déposés sous haute pression[30,31]. En 2020, Greenaway *et al.*[32] ont déposé à plusieurs températures des films de $MgSnN_2$ par pulvérisation avec différentes stœchiométries et observent deux structures dérivées de la wurtzite et de la rocksalt selon les paramètres de synthèse. Suite à ces travaux, des études théoriques plus approfondies ont été réalisées sur les différentes structures possibles de type rocksalt ordonnées[32] (groupe d'espace P2/c et $I4_1/amd$) et désordonnée[33] (groupe d'espace P4/mmm), wurtzite désordonnée[33] (groupe d'espace P3m1) mais aussi zinc blende ordonnée de type chalcopyrite (groupe d'espace $I\bar{4}2m$) et CuAu (groupe d'espace $P\bar{4}m2$)[32]. La figure I.5 rapporte trois différentes structures possibles étudiées par Yamada *et al.*[34] avec les diffractogrammes calculés correspondant nous permettant d'observer les différences notables dans les sous-réseaux cationiques.

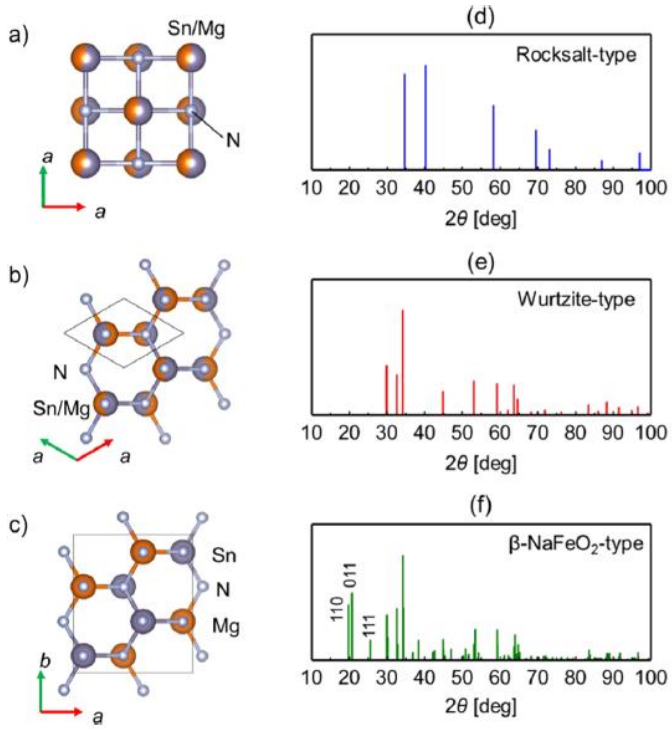


Figure I.5 : Structures cristallines de (a) c-$MgSnN_2$ (structure rocksalt désordonnée), (b) hex-$MgSnN_2$ (structure wurtzite désordonnée), et (c) ortho-$MgSnN_2$ (structure de type β-$NaFeO_2$). Diffractogrammes des rayons X de poudres simulés (Cu Kα) de (d) c-, (e) hex-, et (f) ortho-$MgSnN_2$[34].

I.2.2 Études théoriques : prédiction du potentiel des semi-conducteurs II-IV-N_2 comme absorbeurs du spectre solaire

Les études théoriques sont primordiales dans la recherche de nouveaux matériaux et permettent de prédire les propriétés des semi-conducteurs grâce aux calculs DFT (Density Functional Theory). Ces méthodes de calcul (fonctionnelles) ne cessent de se perfectionner notamment pour prévoir les structures de bandes qui permettent d'évaluer l'énergie de bande interdite et les caractéristiques de transports des charges dans les absorbeurs pour les applications optoélectroniques. Dans la suite de ce paragraphe, les études clés seront présentées afin de suivre l'évolution des avancées sur les matériaux dérivés du zinc (*cf.* paragraphe I.2.2.1) : $ZnSnN_2$ et $ZnGeN_2$, ainsi que les récentes recherches qui ont mises en évidence le potentiel de $MgSnN_2$ (*cf.* paragraphe I.2.2.2).

I.2.2.1 *Étude théoriques des propriétés des semi-conducteurs Zn-IV-N_2*

Les premières études réalisées concernent tout d'abord le semi-conducteur $ZnGeN_2$. En effet, en 1999[35], la prédiction des propriétés structurales, thermodynamiques et électroniques sur un cristal orthorhombique de groupe d'espace $Pna2_1$ sont en accord avec les quelques études expérimentales déjà réalisées. Les calculs effectués avec une fonctionnelle LDA rapportent un composé thermodynamiquement stable avec une énergie de bande interdite directe égale à 2,8 eV. Les propriétés optiques telles que la partie imaginaire de la constante diélectrique et l'indice de réfraction montrent une légère anisotropie (biréfringence $n_{xx} > n_{yy} \approx n_{zz}$). En 2005, une étude complémentaire réalisée par Lambrecht *et al.*[14] sur des calculs de phonons prédit le spectre Raman et les modes de fréquences. Elle confirme aussi le caractère biréfringent de l'indice de réfraction observé mais selon une autre direction puisque : $n_{zz} > n_{xx} \approx n_{yy}$. Une étude thermodynamique réalisée sur trois structures différentes : zinc blende (groupe d'espace $F\bar{4}3m$), chalcopyrite (groupe d'espace $I\bar{4}2m$) et orthorhombique (groupe d'espace $Pna2_1$) a ensuite mis en évidence que la phase orthorhombique était la plus énergétiquement favorable pour le composé $ZnGeN_2$[36].

Entre 2008 et 2011, les premières publications traitant des composés dérivés du système Zn-IV-N_2 apparaissent. Paudel *et al.* s'intéressent aux propriétés relatives aux calculs de phonons[15,37] et montrent le caractère plus ionique de $ZnSnN_2$ comparé à $ZnGeN_2$ ainsi que l'augmentation des paramètres de mailles avec le numéro atomique *Z* de l'élément IV. Les propriétés élastiques sont aussi calculées dans une seconde étude du même groupe[16]. Punya *et al.* vont ensuite affiner les méthodes de calculs en utilisant une fonctionnelle QSGW (quasiparticle self-consistent QW) qui permet de prédire avec une plus grande précision l'énergie de bande interdite des semi-conducteurs[6,38]. En effet, la structure de bande a été calculée avec deux fonctionnelles et on

observe une large différence (figure I.6). Après avoir corrigé les différentes erreurs d'approximation, les énergies de bande interdite directes sont respectivement de 3,42 eV et 2,02 eV pour $ZnGeN_2$ et $ZnSnN_2$. À partir de ces calculs, la densité d'états, les différentes masses effectives et les énergies de liaisons ont été rapportées dans cette étude et démontrent de bonnes propriétés de transport.

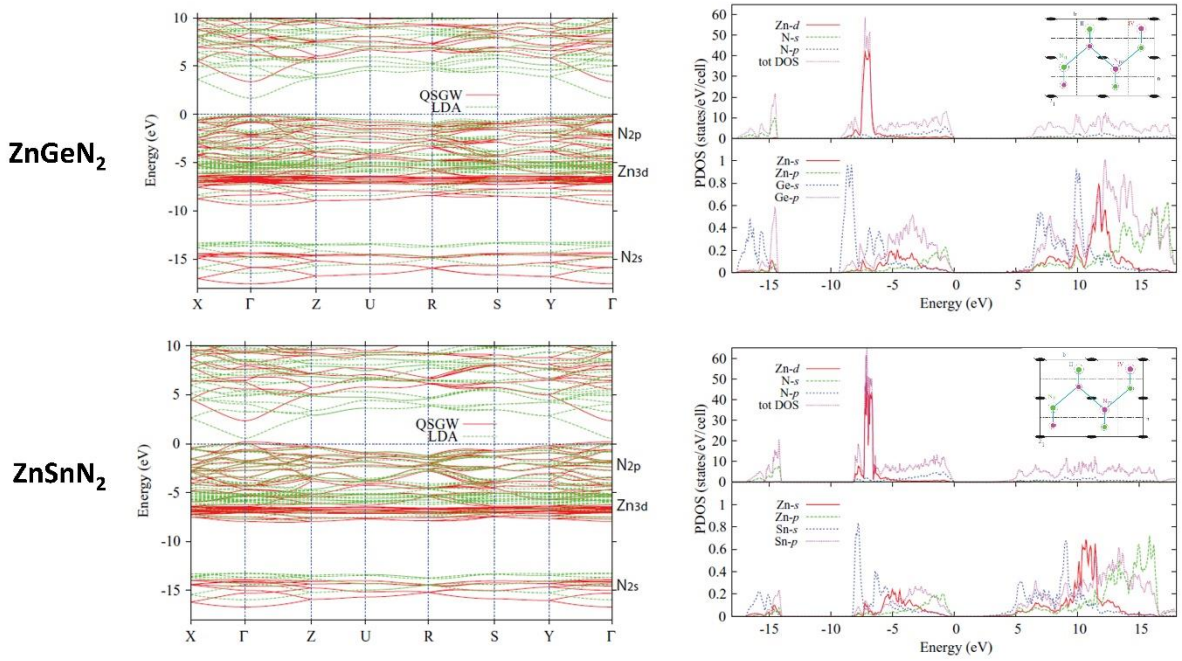


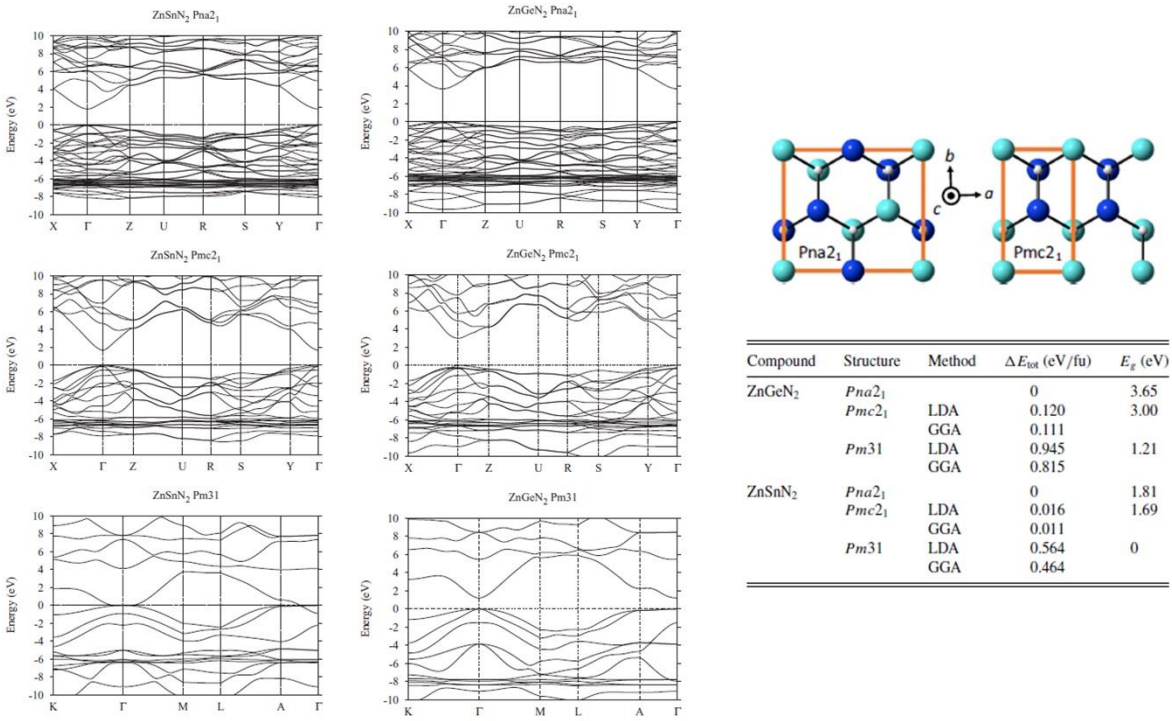
Figure I.6 : Structures de bande calculées avec deux fonctionnelles (LDA et QSGW) pour une structure orthorhombique $Pna2_1$ ainsi que densité d'états projetée pour les semi-conducteurs $ZnGeN_2$ et $ZnSnN_2$[38].

De plus, on remarque que la bande de conduction est dominée plus légèrement par le caractère cationique de l'élément du groupe IV que par celui du groupe II. Ainsi, pour modifier au maximum la bande interdite, il est plus efficace de faire varier l'élément du groupe IV plutôt que celui du groupe II.

En 2013, une étude qui deviendra une référence par la suite, prédit l'énergie de bande interdite de $ZnSnN_2$ à 1,42 ± 0,10 eV avec une fonctionnelle hybride (HSE06) qui est l'une des plus précises à ce jour[19]. Le calcul de faibles masses effectives de la bande de conduction (selon les 3 directions) suggère une mobilité électronique et une bonne conductivité électrique. La même année, le groupe de Feldberg *et al.*[21] décide d'étudier les propriétés électroniques, avec une fonctionnelle PBE0 (surestimant l'énergie de bande interdite), d'une structure monoclinique désordonnée et observent que cette phase est métastable avec une énergie de bande interdite égale à 1,12 eV.

Une autre étude intéressante parue en 2015 par Quayle *et al.*[20] compare les différences de paramètres de maille, l'énergie de formation et la structure de bandes pour trois structures $Pna2_1$, $Pmc2_1$ et $Pm3_1$ des matériaux $ZnSnN_2$ et $ZnGeN_2$. Les résultats confirment que la structure ne

respectant pas la règle de l'octet ($Pm3_1$) est plus énergivore et donc moins favorable (figure I.7). Les structures de bandes et les énergies de bande interdite sont données par la figure I.7. La différence d'énergie de bande interdite entre les structures $Pmc2_1$ et $Pna2_1$ est de respectivement – 0,65 eV et – 0,12 eV pour $ZnGeN_2$ et $ZnSnN_2$.



Compound	Structure	Method	ΔE_{tot} (eV/fu)	E_g (eV)
$ZnGeN_2$	$Pna2_1$		0	3.65
	$Pmc2_1$	LDA	0.120	3.00
		GGA	0.111	
	$Pm31$	LDA	0.945	1.21
		GGA	0.815	
$ZnSnN_2$	$Pna2_1$		0	1.81
	$Pmc2_1$	LDA	0.016	1.69
		GGA	0.011	
	$Pm31$	LDA	0.564	0
		GGA	0.464	

Figure I.7 : Structure de bandes des composés $ZnSnN_2$ et $ZnGeN_2$ pour les structures $Pna2_1$, $Pmc2_1$ et $Pm3_1$ ainsi que les énergies de formation en fonction de celle de la structure $Pna2_1$. Les énergies de bande interdite ont été déterminées par différentes fonctionnelle LDA et GGA[20].

De plus, on observe pour les deux composés une énergie de bande interdite inférieure pour la structure $Pm3_1$, avec même, une structure de bande métallique pour $ZnSnN_2$. Une étude réalisée précédemment avait suggéré que les défauts dans les antisites Sn_{Zn} et Zn_{Sn} causés par le non-respect de la règle de l'octet pouvait réduire l'énergie de bande interdite de 0,8 eV[39]. Par la suite, Pandey *et al.*[40] ont réalisé une recherche par essais combinatoires des différents matériaux susceptibles d'avoir les propriétés requises pour une application photovoltaïque en prenant aussi en compte plusieurs structures : wurtzite-kesterite, wurtzite-stannite et chalcopyrite. Tous ces polymorphes ont des propriétés, énergies de bande interdite et masses effectives, conformes à celles requises pour des cellules solaires.

Enfin, des études théoriques ont également été réalisées sur des mono- et bicouches de II-IV-N_2 pour prédire l'efficacité de ces dernières dans des applications photocatalytiques[41–43], des simulations d'incorporation de couches de $ZnGeN_2$ et $ZnSnN_2$ se sont multipliées ces dernières années[44–50], ainsi que des calculs de polarisation pour des applications piezoélectriques[51]. Ceci

montre le potentiel varié de ces semi-conducteurs $Zn(Sn,Ge)N_2$ dans les applications optoélectroniques.

Même si cette thèse ne traite pas la croissance et les propriétés des matériaux quaternaires tel que $ZnSn_{1-x}Ge_xN_2$, il reste important de montrer une étude intéressante qui prédit les propriétés modulables et une préparation de ces matériaux sans séparation de phase[52]. En effet, grâce à la figure I.8, il est facile de comparer les enthalpies de mélange des différents alliages $In_xGa_{1-x}N$ et $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ avec les structures considérées correspondantes. Les calculs indiquent que Sn et Ge devraient être plus facilement mélangés dans le sous-réseau Sn/Ge que In/Ga dans les alliages $In_xGa_{1-x}N$ avec une plus grande uniformité de composition.

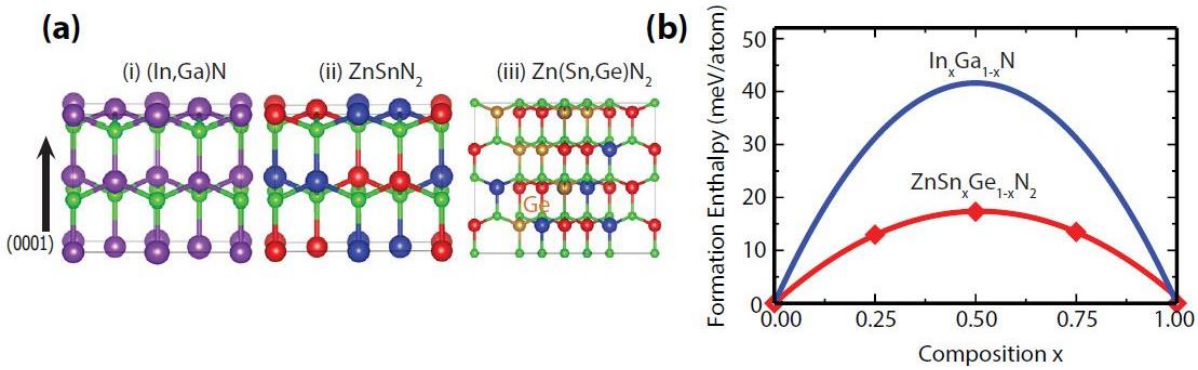


Figure I.8 : a) structure cristalline (i) d'un alliage aléatoire $In_xGa_{1-x}N$, (ii) de la structure de l'état fondamental $ZnSnN_2$ avec la symétrie $Pna2_1$, et (iii) de la structure spéciale quasi-aléatoire de $ZnSn_{0,5}Ge_{0,5}N_2$. b) les enthalpies de mélange calculées des alliages $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ avec différentes compositions x (x = 0, 0,25, 0,5, 0,75 et 1) et les enthalpies de mélange des alliages $In_xGa_{1-x}N$[52,53].

Par conséquent, les propriétés optiques comme l'énergie de bande interdite devraient pouvoir être modulées de manière linéaire en fonction de la composition entre l'énergie de bande interdite de $ZnSnN_2$ et celle de $ZnGeN_2$ (liée principalement au déplacement de la bande de conduction) car les structures de bande sont très proches. En effet, le minimum de la bande de conduction est occupé par l'hybridation Sn 5s (Ge 4s) + N 2s et donc la différence de rayon atomique entre le zinc et l'étain a un impact sur la longueur des liaisons Sn-N / Ge-N ce qui engendre une différence d'énergie de bande interdite. Cependant, avant d'étudier le produit quaternaire, il est important de maitriser la croissance des matériaux ternaires : $ZnSnN_2$ et $ZnGeN_2$.

I.2.2.2 *Une substitution du Zn par le Mg innovante*

L'étude des composés dérivés de la famille Mg-IV-N_2 est récente et les premières prédictions théoriques montrent un intérêt à l'utilisation de ces matériaux pour étendre les propriétés dans la région UV puisqu'en remplaçant le Zn par le Mg, nous pouvons nous attendre à des énergies de bande interdite plus élevées.

En 2016, Punya *et al.*[23] réalisent une étude complète sur le semi-conducteur $MgSnN_2$ avec les deux fonctionnelles LDA et GGA par la méthode QSGW. Les calculs donnent les premières valeurs théoriques de paramètres de maille et les grandeurs thermodynamiques comme les énergies de

formation et la longueur des liaisons Mg-N et Sn-N. En ce qui concerne les potentielles propriétés optoélectroniques, la structure de bande et la densité d'états partielle prédisent une énergie de bande interdite égale à 3,43 eV après correction des erreurs d'approximation (figure I.9). Le maximum de la bande de valence est dominé par les orbitales N 2p qui sont liées aux états s et p du magnésium et de l'étain. Cependant, le minimum de la bande de valence est dominé par les états 5s et 3s des cations métalliques Sn et Mg, respectivement. En parallèle, les masses effectives des électrons et des trous sont calculées dans les directions *x*, *y*, *z* pour les extrema des bandes de conduction et de valence. On remarque une faible anisotropie de la masse effective des électrons qui est d'environ 0,25 ± 0,01.

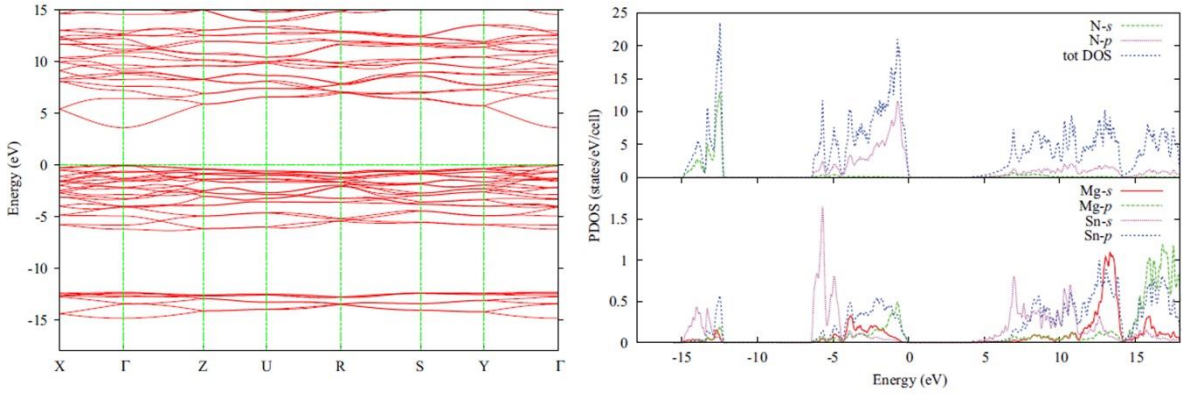


Figure I.9 : Structure de bande électronique de $MgSnN_2$ utilisant la fonctionnelle GGA et la méthode QSGW ainsi que la densité d'états partielle correspondante : N-2s, 2p ; Sn-5s, 5p ; Mg-3s, 3p[23].

En 2018, une étude vient compléter et ajuster les calculs réalisés sur les composés dérivés du magnésium, avec la même méthode mais en incluant les orbitales Sn 4d et Ge 3d comme orbitales locales[25]. Les résultats montrent un affinement de l'énergie de bande interdite égale à 2,28 eV pour $MgSnN_2$ et une valeur de masse effective des électrons égale à 0,20 ± 0,01.

Greenaway *et al.*[32] utilisent une approche thermodynamique appelée KLM (Kinetically Limited Minimization) pour prédire de nouvelles structures cristallines et prédire leur propriétés électroniques et optiques. L'énergie de bande interdite directe a été calculée égale à 2,47 eV et 2,34 eV pour les structures orthorhombiques $Pna2_1$ et $Pmc2_1$, respectivement, comme les valeurs déjà prédites. Les structures de type zinc blende (groupe d'espace $I\bar{4}2m$ et $P\bar{4}m2$) ont des bandes interdites directes proches égales à 2,33 et 2,13 eV. Cependant, les structures rocksalt (groupe d'espace P2/c et $I4_1/amd$) ont des énergies de bande interdite plus grandes : E_G = 3,17 et 2,93 eV, elles sont en revanche indirectes. De plus, la masse effective des électrons est constante pour toutes les structures : 0,21 ± 0,02, contrairement à celle des trous qui est plus élevée pour les structures rocksalt. On retrouve ce résultat pour la constante diélectrique qui est trois fois plus élevée pour les structures rocksalt.

La dernière étude théorique concernant le composé $MgSnN_2$ a été publiée très récemment et prédit les propriétés de deux structures désordonnées : une de type rocksalt (groupe d'espace P4/mmm) et une autre de type wurtzite (groupe d'espace $P3m_1$)[33]. Cette étude a été réalisée en comparaison avec la structure la plus stable qui est orthorhombique complètement ordonnée (groupe d'espace $Pna2_1$). La structure de bande des deux structures désordonnées est représentée figure I.10. Comme nous l'avons remarqué précédemment, l'énergie de bande interdite de la structure de type rocksalt est indirecte et égale à 2,69 eV. L'énergie de bande interdite calculée par HSE06 est égale à 4,36 et 4,86 eV pour les structures wurtzite et orthorhombique, ce qui est plus élevée que toutes les énergies calculées auparavant. De plus, les résultats de masses effectives semblent suggérer que la structure rocksalt serait la meilleure en terme de transport des charges.

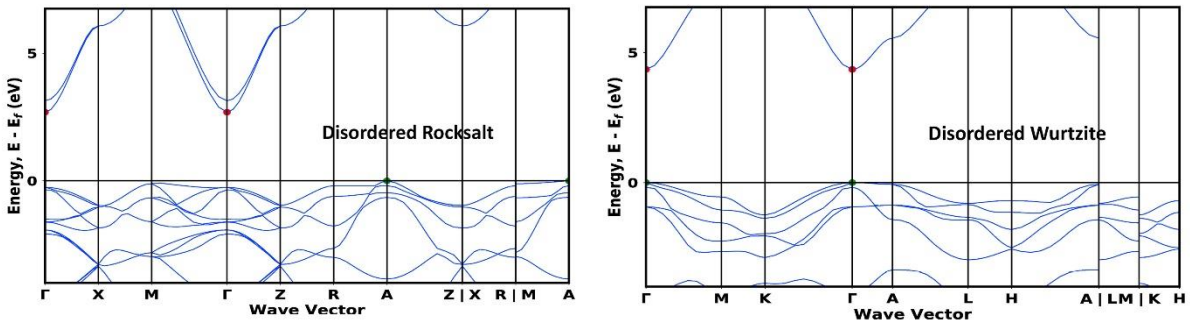


Figure I.10 : Structure de bande électronique de $MgSnN_2$ obtenues pour des structures désordonnées de type rocksalt et wurtzite, calculées à l'aide de la fonctionnelle hybride HSE06[33].

Enfin, comme pour les composés dérivés du zinc, une étude apparue en 2018[24] a montré que les propriétés des composés quaternaires $MgGe_xSn_{1-x}N_2$ pouvaient être modulables. En effet, une relation existe entre les paramètres de maille de la solution solide et ceux des composés ternaires suivant une loi de Vegard. L'énergie de bande interdite pourra donc être adaptable entre celles de $MgSnN_2$ (E_G = 3,33 eV) et de $MgGeN_2$ (E_G = 5,12 eV) en contrôlant la fraction *x*.

I.3 $ZnSnN_2$: un matériau complexe mais prometteur

Après avoir présenté les prédictions théoriques des composés Zn-IV-N_2 (paragraphe I.2.2.1), cette partie est consacrée au semi-conducteur $ZnSnN_2$ et plus particulièrement aux résultats expérimentaux qui permettent de soulever des interrogations sur la croissance et les propriétés mesurées de ce matériau et de ses dérivés. Chen *et al.*[39] avaient notamment soulevé que $ZnSnN_2$ a une enthalpie de formation très faible et que la région de stabilité est étroite rendant sa synthèse monophasée difficile.

I.3.1 Différentes voies de synthèse

Ce matériau a été assez fréquemment étudié au cours de ces dernières années pour son potentiel dans les nouvelles générations de cellules photovoltaïques du fait de son énergie de bande

interdite proche d'1,5 eV qui correspond à l'énergie des photons pour laquelle se trouve le maximum de flux solaire. Ainsi la valeur théorique prédite de 1,42 eV place ce semi-conducteur comme candidat intéressant pour obtenir une efficacité optimale en tant qu'absorbeur solaire. La suite de ce paragraphe a pour objectif de présenter les différentes voies de synthèse et de croissance de ce composé depuis les premiers travaux de Feldberg *et al.*[54] Du fait du grand nombre de publications, une attention plus particulière sera portée aux couches minces déposées par pulvérisation magnétron.

La première étude concernant la croissance de $ZnSnN_2$ est apparue en 2011 et utilisait la méthode PAMBE (Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy)[54]. Les films ont été réalisés à 400°C sous flux d'azote activé (N_2*) en faisant varier le rapport entre Zn et Sn (de 1 : 1 à 10 : 1). Ces auteurs ont pu remarquer le changement de morphologie des films en fonction de la teneur en zinc. Les films avec un rapport 1 : 1 sont diphasés avec des gouttes d'étain à la surface du film. La structure monoclinique déterminée par DRX est proche de la structure wurtzite. Depuis ces travaux, le nombre d'articles n'a cessé d'augmenter et de nombreuses techniques de synthèse ont été utilisées: technique vapeur-liquide-solide assistée par plasma[20,55,56], pulvérisation cathodique magnétron RF[57,19,52,58–61,7,62–70] et DC[8,18,71–75], réaction de métathèse sous haute pression[76,77], pulvérisation réactive combinatoire utilisant des couches alternatives de Zn-Sn_3N_4[78,79], évaporation par faisceaux d'électrons[80], et PAMBE[21,28,81–83] avec parfois une couche tampon de ZnO sur un substrat d'Al_2O_3[84,85].

Différents groupes de recherche ont étudié la croissance des couches minces par pulvérisation cathodique magnétron sous atmosphères réactives et ils ont mis en évidence que les propriétés optoélectroniques étaient dépendantes des paramètres de dépôt choisis. En effet, la température, la pression, l'atmosphère de travail, les paramètres électriques (agissant sur la stœchiométrie) et la tension d'autopolarisation sont autant de leviers que l'on peut actionner pour obtenir le matériau souhaité.

Tout d'abord, le groupe d'H. A. Atwater a étudié deux configurations de croissance, l'une avec deux cibles de zinc et étain métalliques et une autre avec une cible alliage $Zn_{0,75}Sn_{0,25}$ à une température de dépôt de 250°C sous une atmosphère mixte d'Ar et N_2[19]. La structure de $ZnSnN_2$ est attribuée au groupe d'espace $Pna2_1$, mais la différence entre les propriétés obtenues par les deux procédés n'est pas explicitée dans le papier. La croissance sur deux substrats (c-saphir et GaN) suggère néanmoins, d'après les données DRX, une largeur à mi-hauteur réduite par deux pour le film déposé sur GaN par rapport à celui déposé sur saphir et un décalage du pic (002). Des mesures optiques ont ensuite été réalisées sur des films déposés en co-pulvérisation. Les recherches ont été ensuite orientées sur le caractère modulable de la famille $Zn(Sn,Ge)N_2$ en faisant varier la stœchiométrie des films déposés sur substrats de GaN et saphir[52,58]. Enfin une étude plus récente

a analysé les techniques de décapage de la surface *in situ* et l'exposition des films à l'air sur la fonction de travail de $ZnSnN_2$[61].

En parallèle, le groupe d'A. Fioretti a réalisé une étude combinatoire complète permettant de générer des librairies de composés de compositions différentes (Zn/Zn+Sn variant de 0,30 à 0,75) à plusieurs températures (de 35 à 340°C). Ils observent que les films cristallisent dans une large gamme de compositions et de températures mais qu'un changement s'opère dans l'ordre du sous réseau cationique (structure désordonnée wurtzite à ordonnée orthorhombique) qui se répercute sur la morphologie et les propriétés optiques et électriques. La même année, une étude sur l'intérêt d'un temps de recuit à 300°C sous atmosphère d'azote atomique allant de 0 à 14 heures a été menée pour différentes stœchiométries[59]. Le recuit sous une atmosphère d'azote activé entraîne une diminution de la mobilité en fonction du temps de recuit mais aucun changement notable n'a été observé sur la structure, la morphologie ou encore les propriétés optiques. Après des études théoriques montrant les défauts possibles dans ce système, des travaux menés en 2017 ont présenté l'effet de l'atmosphère pendant la croissance et le recuit (N_2 et H_2/N_2). Les phénomènes d'interaction entre l'hydrogène et le zinc montrent une amélioration des propriétés électriques sans modification apparente de la morphologie[62]. Enfin, en combinant toutes les conditions optimales pour obtenir un matériau aux propriétés désirées, une nouvelle étude combinatoire a pu être réalisée permettant de montrer le caractère modulable de ce semi-conducteur en fonction du désordre contrôlé par un protocole de recuit défini[63].

Enfin, d'importants travaux ont été menés par pulvérisation magnétron comme ceux de Qin *et al.*[71] qui ont permis de montrer l'effet de la température de recuit (200 à 350°C) pour des dépôts de $ZnSnN_2$ ainsi que pour une jonction avec du silicium dopé p. Cao *et al.*[7] ont réalisé des couches minces de structure désordonnée et calculé les propriétés optiques et de transport des films (masse effective de la bande de conduction) présentant des quantités d'oxygène différentes (liées aux conditions de synthèse : P_{N2} et rapport Zn/Zn+Sn). De plus, Cai *et al.*[72] ont étudié différents paramètres de dépôt comme la température, le débit d'azote, la tension de polarisation sur le substrat, la puissance appliquée sur la cible d'étain et la pression. Deux publications menées par ou en collaboration avec notre équipe au laboratoire ont aussi présenté les propriétés structurelles, optiques et électriques, de films minces de nitrure de zinc et d'étain déposés par co-pulvérisation magnétron réactive sous ultravide: les travaux menés en 2018 par Alnjiman *et al.* ont permis de réaliser des films fortement cristallisés à température ambiante avec une forte orientation préférentielle selon la direction [001]. De plus, des caractérisations comme des mesures analytiques EDS en STEM et de la spectroscopie Mössbauer ont mis en évidence une possible oxydation par les joints de grain[8]. Puis, des films minces avec des teneurs variables en Zn ont été déposés sur des substrats de verre et de YSZ (111) à différentes températures de substrat.

Il s'avère que les concentrations de porteurs des films minces de ZSN dépendent fortement de la teneur en Zn et de la température de croissance[67].

Pour finir, après avoir été les pionniers dans la synthèse de films minces de $ZnSnN_2$, le groupe de S. M. Durbin a largement contribué à la recherche dans le domaine de la croissance de monocristaux par PAMBE. Ils ont tout d'abord réalisé en 2013, des films monocliniques avec un sous réseau désordonné[21], puis une étude plus complète a été menée avec différentes températures de substrats (400°C à 500°C), différentes stœchiométries (rapport flux Zn : Sn = 0,36 à 0,55 et pression d'azote entre 1 et 2 x 10^{-5} Torr)[81]. Tous ces composés ont une structure wurtzite avec des degrés de désordre qui varient engendrant des propriétés optiques et électriques modulables comme l'énergie de bande interdite et la densité de porteurs de charge. En 2016, l'utilisation d'un substrat de $LiGaO_2$ (001) permet de cristalliser le $ZnSnN_2$ épitaxié avec une structure orthorhombique $Pna2_1$[82]. De plus, des dépôts à plus haute température privilégient une structure ordonnée puisqu'en modulant les paramètres de dépôt (température et flux d'azote), ils observent une transition entre une phase wurtzite et une phase orthorhombique sur substrat de YSZ (111). Une étude complémentaire[83] en continuité avec les travaux précédents a mis en lumière que les conditions optimales pour obtenir un film fortement cristallisé était un rapport élevé des flux Zn : Sn (entre 150-250 : 1) et une température de substrat comprise entre 350°C et 450°C. La croissance de $ZnSnN_2$ à haute température (> 500°C) afin d'obtenir une structure orthorhombique conduit à des vitesses de dépôt faibles et une possible décomposition pour des valeurs basses de flux d'azote.

Pour conclure, les différentes études soulignent la nécessité de contrôler la stœchiométrie pour obtenir les propriétés désirées puisque, par exemple, un léger excès de zinc peut permettre une amélioration des performances électriques. De plus, la stœchiométrie a aussi une répercussion sur la structure et la morphologie. La plupart des groupes de recherche ont choisi de réaliser un recuit pour améliorer la cristallinité des films. Cependant, il reste primordial de faire croître les films de $ZnSnN_2$ avec peu de désordre initial avant d'effectuer des traitements de recuit après la croissance. Les paramètres de temps de recuit, de température et d'atmosphère de travail les plus intéressants sont un temps de recuit inférieur à 6 h pour des températures inférieures à 500°C et une atmosphère réactive H_2/N_2[62,63].

I.3.2 Une structure cristalline difficile à identifier

Comme nous avons pu le remarquer au paragraphe 1.2.1, la structure de ce système est complexe du fait de l'organisation des cations dans le sous-réseau cationique qui peut être difficile à identifier. En effet la relation entre les structures désordonnée et ordonnée, est donnée par Paudel

et al.[15] où les paramètres de maille orthorhombique sont déterminés en fonction de la structure wurtzite :

$$a^0 = 2a^w\ , \qquad b^0 = a^w + 2b^w = 3a^w\ , \qquad c^0 = c^w \tag{I.1}$$

Comme nous avons pu le voir précédemment (*cf.* paragraphe I.3.1), la méthode, les paramètres de synthèse et le substrat conditionnent l'obtention de telle ou telle structure avec la possibilité d'obtenir des phases hors équilibre thermodynamiquement métastables. En effet, les travaux de Wang *et al.*[67] (figure I.11) démontrent bien l'influence du type de substrat sur la structure. Les figures I.11a et b présentent les diffractogrammes RX de deux composés réalisés avec une stœchiométrie et une température de croissance identiques (Zn/Zn+Sn = 0,58 et T_{sub} = 350°C) mais sur deux substrats différents : YSZ et verre. Nous pouvons remarquer une différence entre les deux diffractogrammes puisque nous n'observons pas les mêmes pics de diffraction avec notamment deux pics caractéristiques de la structure $Pmc2_1$ à environ 15° et 35° pour le film déposé sur un substrat YSZ. Cependant, la détermination expérimentale n'est pas évidente avec les outils classiques de caractérisation. En effet, comme le montre la figure I.11c, les pics de diffraction prédominants des structures orthorhombique et wurtzite sont extrêmement proches. Les divergences notables se situent principalement dans la région des petits angles autour de 2θ = 15, 20 et 26° (pour une source de Cu K_α). La structure orthorhombique $Pna2_1$ est celle que l'on retrouve la plus souvent citée dans la littérature, elle est néanmoins caractérisée par deux pics à 22° que l'on observe très rarement expérimentalement. C'est pour cela que l'analyse des diffractogrammes RX n'est généralement pas suffisante pour conclure sur la structure de $ZnSnN_2$.

Par conséquent l'utilisation de la diffraction électronique ou encore des mesures de figure de pôles sont nécessaires pour tenter de différencier une structure ordonnée d'une autre partiellement désordonnée. Les travaux de thèse réalisés par F. Alnjiman montrent une des techniques possibles pour différencier les structures orthorhombique, monoclinique et hexagonale[86]. En effet, certaines tâches de diffraction sont interdites dans la direction [010] de la structure monoclinique par rapport à la structure orthorhombique. Une lame mince a été préparée parallèlement à la surface du film de manière à obtenir un signal où la plupart des colonnes sont orientées dans le plan. Tout d'abord la diffraction en aire sélectionnée a permis d'écarter la structure orthorhombique du fait de l'absence de nombreux anneaux de diffraction. Pour départager les deux structures restantes : monoclinique et wurtzite avec des paramètres de maille a = 3,395 Å, b = 3,400 Å, c = 5,534 Å, α = 89,885°, β = 90,033°, γ = 120,036°[54] très proches, la microdiffraction électronique a été utilisée. Deux réflexions sont manquantes (-1-1-1) et (-11-1) par rapport au spectre simulé pour une attribution à la structure monoclinique. Par opposition, toutes les réflexions prédites pour une structure hexagonale $P6_3mc$ sont visibles pour le film étudié. Ainsi, cet auteur a pu démontrer sans ambiguïté la structure hexagonale des films préparés.

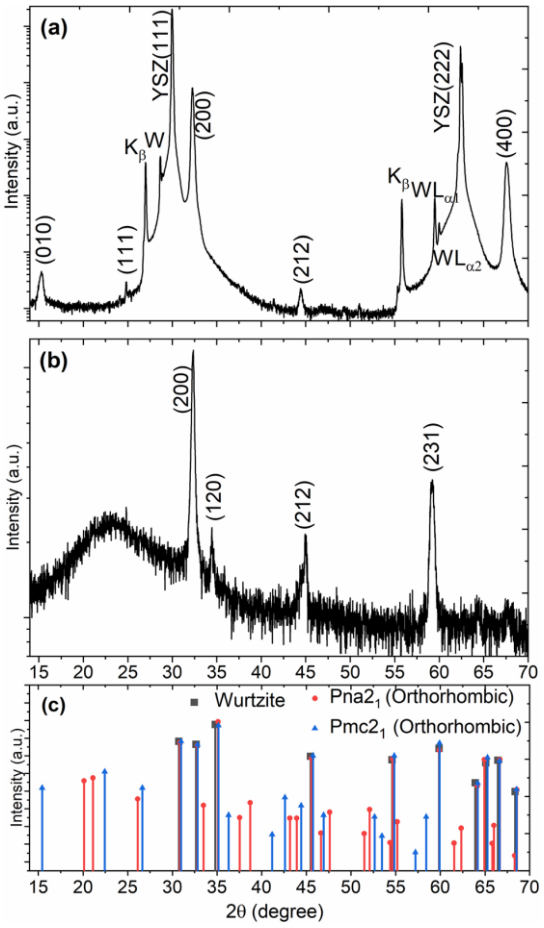


Figure I.11 : Diffractogrammes des rayons X de films minces de composition Zn/Zn+Sn = 0,58 déposés à 350°C sur deux substrats différents a) YSZ (111) et b) verre. c) spectres théoriques simulés de structure wurtzite et orthorhombique (publié par Quayle et al.[20])[67].

Enfin, si l'on observe les paramètres de maille des structures obtenues dans la littérature, une faible différence est notée entre les prédictions théoriques et expérimentales. En effet, Senabulya *et al.*[82] n'observent qu'un écart d'environ 1% entre les résultats de calculs DFT et de détermination expérimentale par diffraction des RX au synchrotron (réalisation de figure de pôles).

Par conséquent, la détermination expérimentale de la structure des composés reste délicate du fait de leur très grande proximité et de la possibilité d'en avoir plusieurs coexistantes comme par exemple un ordre qui peut être local du sous réseau ou en fonction de la stœchiométrie des films. Cependant, d'autres alternatives peuvent permettre de différencier des structures très proches; un des exemples est l'utilisation des spectroscopies vibrationnelles et plus particulièrement la spectroscopie Raman qui a été utilisée, par Wang *et al.*[87], dans le cas des oxydes de cuivre pour déterminer la présence des phases Cu_2O et/ou Cu_4O_3. Dans notre cas, cette technique ne permet pas de différencier les différentes structures possibles de $ZnSnN_2$.

I.3.3 Un matériau instable aux propriétés variables

Après avoir décrit les problématiques liées à la structure des matériaux de $ZnSnN_2$, les propriétés mesurées pour les différentes méthodes de synthèse vont être discutées. Comme nous pouvons l'imaginer, l'ordre dans les échantillons peut avoir des répercussions sur les propriétés induites et notamment sur les résultats optiques et électriques comme l'énergie de bande interdite ou la densité de porteurs.

Les études théoriques (*cf.* paragraphe I.2.2.1) prédisent que le $ZnSnN_2$ est un semi-conducteur de type n avec une énergie de bande interdite comprise entre 1 et 2 eV. En examinant les énergies de bande interdite optique obtenues ces dix dernières années dans la littérature (figure I.12), nous pouvons observer une grande variété des mesures expérimentales en fonction de la technique de croissance. On remarque que la plupart des groupes de recherche travaillent à haute température aussi bien par pulvérisation magnétron que par épitaxie par jets moléculaire (MBE). La valeur théorique indiquée correspond à la référence calculée par Lahourcade *et al.*[19] qui est à ce jour l'une des valeurs les plus précise dans la littérature. La répartition des valeurs sur ce graphique indique qu'environ 80 % des valeurs expérimentales sont au-dessus de la valeur de référence, ce qui peut être expliqué par un excès d'électrons proche du minimum de la bande de conduction qui amènerait alors une valeur de l'énergie de bande interdite optique apparente plus importante. Cet effet, appelé Burstein-Moss, est une des principales explications de l'écart observé entre les valeurs expérimentales et théoriques de l'énergie de bande interdite[88,89].

De plus, les travaux de Veal *et al.*[81] ont montré l'interdépendance de l'énergie de bande interdite en fonction de l'ordre du sous réseau cationique avec une variation dans la gamme de 1,33 à 2,38 eV. L'énergie de bande interdite augmente lorsque le désordre est plus important. Cette observation a été corrélée aux calculs réalisés d'après une approche SQS (special quasirandom structure) prédisant pour une structure ordonnée orthorhombique une énergie de bande interdite égale à 2,18 eV et pour une structure désordonnée pseudo-wurtzite une énergie égale à 1,12 eV. Une observation similaire avait été faite pour le calcul de l'énergie de bande interdite calculée pour le $ZnSnN_2$ monoclinique désordonné de 1,12 eV, soit 0,97 eV plus faible que pour la structure idéalement ordonnée, calculée dans les mêmes conditions[21].

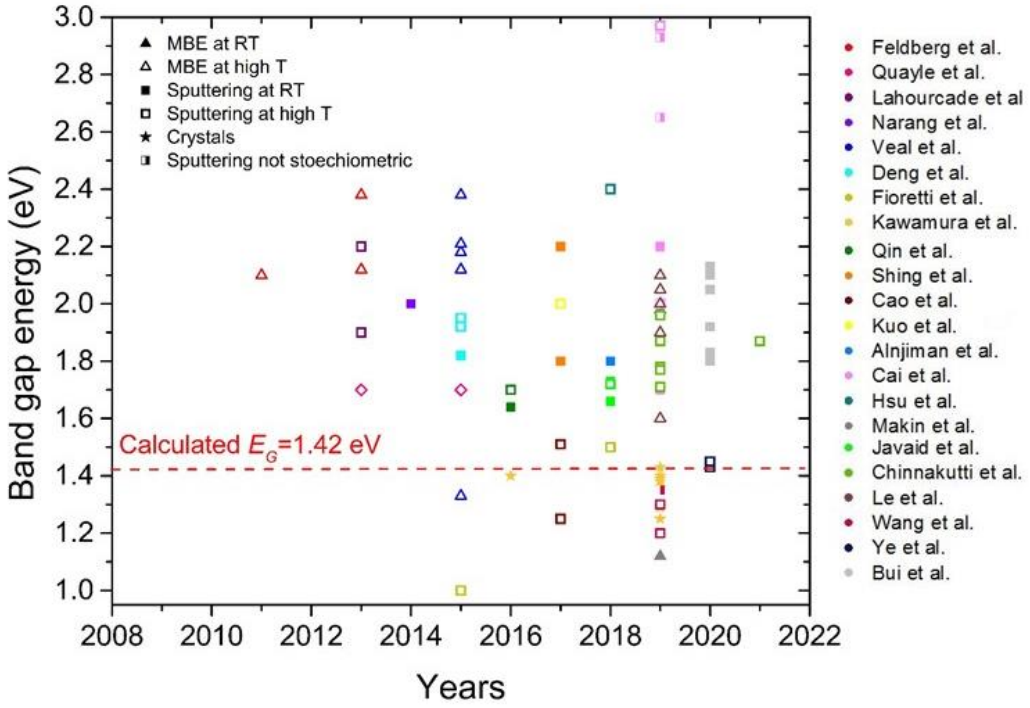


Figure I.12 : Comparaison de la valeur de l'énergie de bande interdite expérimentale reportée dans la littérature (couleurs) [54,21,55,19,52,81,18,20,60,76,71,61,7,78,8,63,72,79,28,77,80,90,65,64,73,85,67,74,75,70] pour $ZnSnN_2$ réalisé par différentes méthodes de synthèse et à différentes températures de dépôt (symboles), à celle calculée par Lahourcade et al.[19] prise comme référence théorique.

Les constantes optiques de ce matériau ont aussi été rapportées dans la littérature par Deng *et al.*[18] pour des films déposés à température ambiante par pulvérisation magnétron avec une cible alliée de composition $Zn_{0,75}Sn_{0,25}$ alimentée par un générateur DC. L'effet de la température de recuit sous atmosphère d'azote a été étudié et l'indice de réfraction diminue de 2,41 à 2,20 (λ = 550 nm) lorsque la température augmente. Une faible diminution est observée pour le coefficient d'extinction. Cette variation peut être expliquée par le changement de cristallinité, de morphologie de surface et de structure induite par une modification de la stœchiométrie.

Il est important de noter que les propriétés optiques sont étroitement liées aux propriétés électriques puisqu'elles permettent de comprendre les phénomènes de transport des charges responsables de l'efficacité des semi-conducteurs pour des applications comme le photovoltaïque. En effet, comme nous l'avons fait remarquer précédemment, l'effet Burstein-Moss, expliquant la grande variation de l'énergie de bande interdite, est corrélé avec la densité de porteurs. De nombreuses études remarquent un lien logique entre un excès d'électrons et une augmentation de l'énergie de bande interdite mesurée[19,21]. Les études combinatoires réalisées par Fioretti *et al.*[59,60] nous apportent des réponses complémentaires sur l'effet de la stœchiométrie et de la température de croissance sur les propriétés optoélectroniques. Tout d'abord, la conductivité des films diminue d'un facteur 10^4 lorsque la teneur en zinc augmente quelle que soit la température tout comme la densité de porteurs (de 2 ordres de grandeur), alors qu'aucune variation notable

est observée pour la mobilité. La densité de porteurs diminue jusqu'à 10^{17}-10^{18} cm^{-3} pour des films ayant une composition égale à 0,65 (Zn/Zn+Sn) ce qui correspond à une structure désordonnée où l'excès de zinc dans la structure compense les défauts liés aux anions qui engendrent des densités de porteurs élevées. Les propriétés optiques montrent aussi qu'il y a une diminution de l'absorption par les porteurs libres lorsque la concentration en zinc augmente. Par conséquent, l'effet Burstein-Moss est moins important dans ces matériaux sur-stœchiométriques. La figure I.13 regroupe les principaux résultats obtenus dans cette étude : la flèche orange correspond au film ayant une taille de cristallite la plus importante et des propriétés optoélectroniques intéressantes (faible densité de porteurs et pas d'absorption par les porteurs libres).

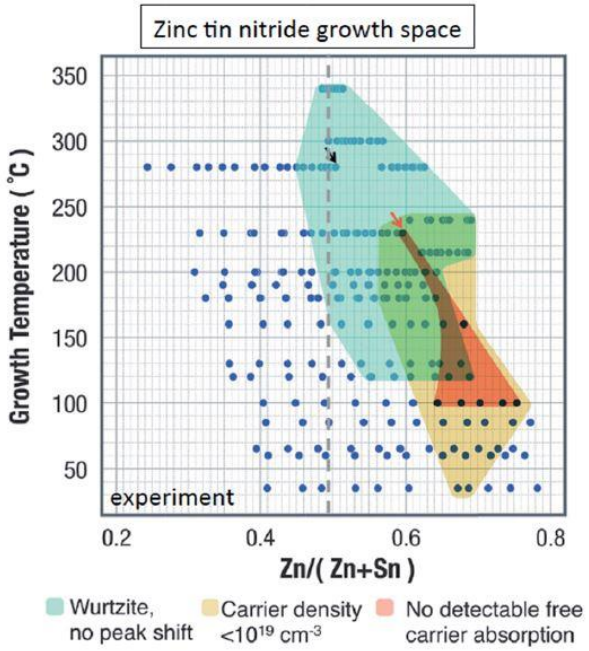


Figure I.13 Influence de la composition et de la température de croissance des films (étude réalisée sur plus de 200 échantillons[60]) sur les propriétés de $ZnSnN_2$. Les zones colorées indiquent différentes propriétés observées. Les flèches rouges et noires font référence à la phase ordonnée orthorhombique et à la concentration d'électrons la plus faible, respectivement[11].

L'étude suivante reportée en 2017 par le même groupe confirme les observations précédentes puisqu'une valeur de densité de porteurs n_e =10^{16} cm^{-3} a été enregistrée pour un film recuit sous atmosphère d'azote pendant 6h à 400°C[62]. Enfin dans une autre étude parue récemment par Wang *et al.*[67], on retrouve les mêmes variations de densité de porteurs en fonction de la stœchiométrie. En effet, un film déposé à température ambiante avec un rapport Zn/Zn+Sn = 0,52 donne une valeur n_e = 1,9 x 10^{19} cm^{-3} alors qu'elle diminue fortement, pour un rapport de 0,72, jusqu'à n_e = 2,7 x 10^{17} cm^{-3}. Un phénomène différent de celui observé précédemment est l'effet de la température sur les propriétés électriques pour des films déposés à 250 et 350°C. En effet, la croissance à température ambiante donne lieu à une faible concentration de porteurs, alors que

l'élévation de la température du substrat augmente la concentration de porteurs de façon remarquable, même en tenant compte de la composition du Zn.

Cependant, les propriétés optoélectroniques de ces matériaux restent un défi et ne sont pas vraiment maîtrisées en raison de l'énorme disparité entre les résultats des différentes études[18,64,65,72,77]. Cette observation peut être due à l'oxygène présent en plus ou moins grande quantité et jouant le rôle de donneur d'électrons[39]. Ce point, peu abordé dans la littérature, mérite une attention particulière car il nous semble être un point clé pour l'optimisation et l'utilisation future de ce matériau prometteur.

I.3.4 L'effet de l'oxygène sur les propriétés du matériau

Comme nous avons pu le remarquer dans le paragraphe précédent, la variation des paramètres optoélectroniques est un des enjeux majeurs de ce matériau. L'étude des possibles défauts permet de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu dans la variabilité de ses propriétés.

Chen *et al.*[39] ont d'abord mis en évidence la présence de défauts de type donneur tels que l'antisite Sn_{Zn} (Sn remplaçant Zn), V_N (lacune d'azote) et Zn_i (Zn sur le site interstitiel entouré de quatre anions N) ayant une énergie de formation beaucoup plus faible que celle des défauts accepteurs tels que Zn_{Sn} ,V_{Zn} et N_i. C'est donc pour cette raison que le matériau a une conductivité intrinsèque de type n. De plus, l'antisite Sn_{Zn} a l'énergie de formation la plus basse, il est donc le défaut intrinsèque dominant de ce semi-conducteur ternaire dans une structure ordonnée. Cependant la contamination à l'oxygène engendre un nouveau type de défaut donneur possible : O_N qui peut causer une augmentation de la concentration en électrons. La forte population de ces défauts donneurs entraîne une forte concentration de porteurs d'électrons et rend le système presque métallique (type n dégénéré), expliquant l'observation expérimentale. Par la suite, les travaux de Tsunoda *et al.*[91] viennent compléter et améliorer le modèle en ajoutant les défauts causés par les impuretés d'hydrogène et en calculant sur une maille plus représentative (espace réciproque plus large et effet de la taille de la maille finie). Contrairement à ce qui avait été calculé dans l'étude de Chen *et al.*[39] les défauts et les impuretés présentant de faibles énergies de formation avec des niveaux profonds n'existent pas lorsque le niveau de Fermi est situé dans la bande interdite. De plus, les impuretés d'oxygène et d'hydrogène sont énergétiquement favorables aux sites N (O_N) et aux sites interstitiels (H_i), respectivement. Ces impuretés agissent également comme des donneurs (considérés comme peu profonds) et ont de faibles énergies de formation, même lorsque le niveau de Fermi est poussé vers le minimum de la bande de conduction. Comme les calculs d'orbitales indiquent que leurs électrons donneurs sont situés au niveau de la bande de conduction, ils sont principalement à l'origine de l'effet Burstein-Moss. Enfin, H_i forme une liaison N-H (1,01 Å) entre les atomes N et Zn, comme cela est couramment observé pour les nitrures.

L'hydrogène a un rôle de passivation pour les accepteurs (Zn_{Sn} + H_i) diminuant la formation d'autres donneurs involontaires[62].

Ces études ont été confirmées expérimentalement par les mesures électriques de Wang *et al.*[67] qui indiquent qu'un excès de Zn peut réduire la quantité de défauts Sn_{Zn} natifs de type donneur, tandis qu'une croissance à basse température peut diminuer les concentrations de défauts O_N et/ou H_i involontaires de type donneur.

D'autres travaux théoriques ont aussi étudié le désordre causé par l'incorporation involontaire d'oxygène, en considérant les effets supplémentaires de la synthèse hors équilibre et de la non-stœchiométrie pour une structure désordonnée de $ZnSnN_2$:O[9]. Les résultats obtenus montrent que l'effet de la composition (films riches en zinc) permet de réduire la densité de porteurs libres en particulier lorsqu'ils sont déposés avec des sources d'azote activées car l'oxygène présent peut être passivé par l'excès de zinc (Zn_{Sn} +2O_N).

Jusqu'à présent, d'un point de vue expérimental, peu de travaux ont étudié la contamination par l'oxygène dans les films minces de $ZnSnN_2$. Une première étude recense la présence d'une contamination à l'oxygène importante qui est reliée à la vapeur résiduelle présente dans la chambre de pulvérisation[7]. De plus, ces auteurs relient la proportion en oxygène dans les films à la pression de travail en azote puisque le rapport molaire H_2O/N_2 décroit lorsque la pression d'azote augmente. Cependant, lors de l'étude réalisée dans notre groupe par Alnjiman *et al.*[8], il a été mis en évidence la présence d'oxygène aux joints de grain des colonnes, par des mesures EDS en mode STEM (figure I.14). Ceci suggère une oxydation des films post-synthèse par les molécules H_2O et O_2 lors de la mise à l'air des échantillons.

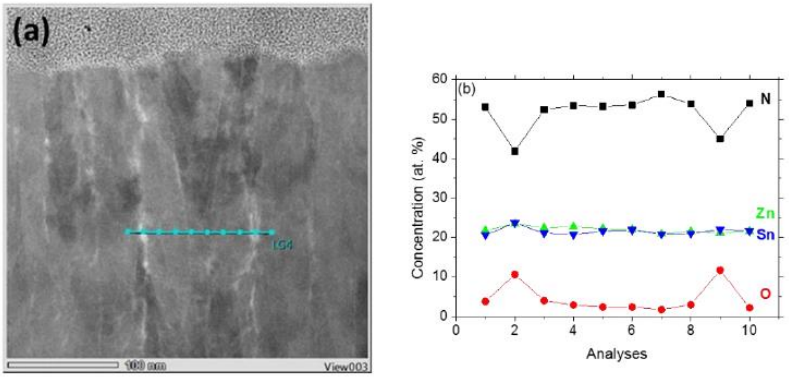


Figure I.14 : (a) Image STEM d'un film mince de $ZnSnN_2$, les points bleus sur la ligne indiquent la zone des mesures EDS. (b) Composition chimique le long de la ligne bleue[8].

De plus, des mesures Mössbauer permettent d'obtenir l'environnement chimique dans lequel se trouve l'étain. Le signal obtenu se divise en deux contributions, celle liée aux ions Sn^{4+} (90% du signal) et celle liée aux ions Sn^{2+} (10% du signal). La contribution majoritaire serait attribuée à

des liaisons entre l'étain et l'azote alors que les Sn^{2+} seraient plutôt liés à l'oxygène présent dans la structure.

Une étude récente a ensuite comparé les valeurs expérimentales de mobilité (mesures d'effet Hall en température) obtenues sur des films de $Zn_{1+x}Sn_{1-x}N_{2-2x}O_{2x}$ avec celles modélisées en prenant en compte les mécanismes de diffusion possibles et notamment celui présent aux joints de grains[66]. Les résultats indiquent que le mécanisme de diffusion majoritaire est lié aux défauts neutres (compensation des défauts accepteurs/donneurs) de type $(Zn_{Sn} + 2O_N)^0$ avec une certaine contribution des joints de grains à basse température.

En conclusion l'oxygène présent dans les films joue un rôle non négligeable sur les propriétés optoélectroniques et sa provenance n'a pas été clairement étudiée dans la littérature. En effet, elle peut venir de l'oxygène résiduel présent dans le bâti de dépôt ou lors de la mise à l'air des échantillons. Cette problématique est au cœur des recherches actuelles car elle pourrait répondre aux différences observées entre les attentes théoriques et les résultats expérimentaux.

I.4 $ZnGeN_2$: un semi-conducteur de la famille II-IV-N_2 avec une énergie de bande interdite plus élevée

Dans cette partie, nous allons donner un aperçu global des études qui ont été réalisées sur un autre composé dérivé de la famille Zn-IV-N_2 : le $ZnGeN_2$. La présentation des prédictions théoriques a déjà été discutée au paragraphe I.2.2.1.

I.4.1 Analyse de la structure cristalline par différentes voix de synthèse

Le $ZnGeN_2$ est l'un des premiers matériaux de la famille II-IV-N_2 à avoir été synthétisé. Comme pour le $ZnSnN_2$, différentes méthodes de synthèse pour différentes applications ont été publiées à ce jour.

La première synthèse de $ZnGeN_2$ a été réalisée dans les années 1970 par le groupe de Maunaye *et al.*[92] par réactions chimiques successives à partir du zinc métallique et du nitrure de germanium (Ge_3N_4). La synthèse se déroulait à relativement haute température (750°C) et le produit de la réaction était de couleur jaune. Il est important de contrôler la température pour ne pas obtenir de sous-produits comme un oxynitrure ou la formation de Ge_3N_4 qui rend la purification impossible. Quelques années plus tard, Wintenberger *et al.*[93] réalisent une analyse structurale et mettent en évidence une structure monoclinique avec une structure orthorhombique de groupe d'espace $Pna2_1$ et de paramètre de maille : a = 5,454 Å, b = 6,441 Å et c = 5,194 Å.

Une communication de Larson *et al.*[94], en 1974, rapporte la croissance de couches minces en phase vapeur (atmosphère d'un mélange HCl et N_2). Le zinc et le germanium sont chauffés

respectivement à 550°C et 950 °C dans cette atmosphère et le produit est déposé sur un substrat de saphir maintenu à 850°C. Des films d'une épaisseur de 1 à 2 µm et d'une couleur jaunâtre sont obtenus. La microscopie a permis d'estimer des tailles de cristallites de l'ordre de 100 à 500 nm avec une structure monoclinique proche de celle prédite précédemment dérivée de la wurtzite avec a = 3,193 Å et c = 5,187 Å.

En 1992, le groupe de Endo *et al.*[95] synthétise $ZnGeN_2$ sous haute pression d'azote (4,0 à 6,5 GPa) pendant 1 à 3 heures et à haute température (pouvant aller jusqu'à 1600°C). Cette méthode fournit une poudre noire avec une structure cristalline caractérisée comme orthorhombique ordonnée avec les paramètres de maille : a = 5,472 Å, b = 6,4580 Å et c = 5,2004 Å.

La première publication concernant la croissance de couches minces par pulvérisation cathodique RF a été rapportée en 1999 par Kikkawa *et al.*[96] Les dépôts sont réalisés sous azote à une pression de 1,3 Pa et avec une cible de zinc sur laquelle sont déposées des pastilles de germanium. Différentes stœchiométries ont été expérimentées en changeant la puissance apportée à la cible Zn/Ge. Les films riches en zinc (30 %m. Ge) présentent une faible cristallinité. En augmentant la proportion de germanium (52 %m. Ge), ils ont obtenu des films (jaune-vert pâle) mieux cristallisés selon une maille hexagonale avec les paramètres de maille : a = 3,213 Å et c = 5,191 Å. Cependant, ces auteurs ont remarqué que la cristallisation est complexe car la fenêtre de composition est étroite.

À partir des années 2000, la recherche s'intensifie et le panel de méthodes de synthèse s'agrandit. Zhu *et al.*[97,98] travaillent sur la croissance épitaxiale par MOCVD sur des substrats de saphir (r- ou c-plan) et de SiC à des température élevées (entre 650°C et 800°C). Le film épitaxié est déposé sur une couche tampon de GaN pour amorcer la nucléation. Ils ont réussi à faire croitre des échantillons monocristallins avec une structure hexagonale wurtzite et un rapport c/a = 1,624, mais la morphologie diffère en fonction du substrat. Par la suite, les propriétés optoélectroniques des composés déposés par MOCVD seront discutés en accord avec les études de Zhu *et al.*[99] et Muth *et al.*[100].

Le groupe de Viennois *et al.*[101] a optimisé la synthèse de poudre de $ZnGeN_2$ par réaction chimique en réalisant dans une première étape l'oxyde Zn_2GeO_4 et en le faisant ensuite réagir avec un flux de NH_3 pendant 12 heures à 810°C. Les échantillons obtenus ont une structure orthorhombique monophasée avec les paramètres de maille suivant : a = 5,454 Å, b = 6,441 Å et c = 5,124 Å.

Plusieurs publications du groupe Misaki *et al.*[102–104] ont ensuite étudié une nouvelle méthode qui est la croissance de couches minces monocristallines par RPE-MOVPE (Remote Plasma Enhanced Metalorganic Vapour Phase Epitaxy). Deux sources de diéthyl de zinc (DEZn = $(C_2H_5)_2Zn$) et monométhyl de germane ($(CH_3)GeH_3$) sont utilisées dans une atmosphère d'azote activée (par

micro-ondes de 2,45 GHz) et chauffée entre 500°C et 775°C. L'étude de l'effet de la température sur la cristallisation a montré qu'en dessous de 700°C, le film de $ZnGeN_2$ est polycristallin. Cependant, en augmentant la température jusqu'à 775°C on observe des tâches de diffraction (RHEED) correspondant à une structure orthorhombique (en adéquation avec le diffractogramme DRX). Les couches minces monocristallines de $ZnGeN_2$ épitaxiées sur saphir (désaccord de maille de 12,9%) sont obtenues dans des conditions de sur-stœchiométrie en zinc.

Une méthode de synthèse totalement différente est utilisée par le groupe de K. Kash en investiguant la méthode vapeur-liquide-solide (VLS) sous flux d'ammoniac[105–111]. Deux creusets de Zn et Ge métalliques sont placés dans un tube vertical en quartz et portés à haute température (T > 700°C) dans une atmosphère de dihydrogène. Ils obtiennent alors deux types d'échantillons : des aiguilles monocristallines et des plaquettes polycristallines. L'effet de la température sur la structure et plus particulièrement l'ordre et le désordre du sous-réseau cationique est étudié. En effet, en augmentant la température de synthèse, une transition entre une structure désordonnée wurtzite et une structure ordonnée orthorhombique est observée par DRX. Ceci s'accompagne d'un changement dans la morphologie des films.

En 2017, un nouveau type de synthèse est présentée par Häusler *et al.*[112] pour obtenir des monocristaux massifs. La synthèse ammonothermale a été réalisée dans un autoclave avec du germanium et du zinc broyé auquel est ajouté un « minéraliseur » qu'est le KN_3. De l'ammoniac est ensuite ajouté et condensé à basse température sur les parois. Le mélange est porté à 300°C et 600°C successivement pendant respectivement 15 et 75 heures, sous une pression variant de 150 à 230 MPa. Une poudre jaune pâle est obtenue présentant une structure cristalline orthorhombique (groupe d'espace $Pna2_1$) qui est facilement reconnaissable par un éclatement des pics sur le diffractogramme DRX. Une étude de la stabilité thermique des échantillons a été réalisée avec un suivi DRX en température pour observer un éventuel changement de structure. $ZnGeN_2$ se décompose entre environ 900°C et 950°C sans changement de structure préalable. Des mesures de composition EDS ont aussi montré des composés stœchiométriques avec peu d'oxygène (3,3 % atomique).

La même année, des travaux réalisés dans notre équipe avaient rapporté une étude sur le $ZnGeN_2$ amorphe déposé par pulvérisation magnétron réactive[113]. Les deux cibles de Zn et Ge sont en position confocale reliées respectivement à un générateur DC et RF. Les dépôts sont réalisés avec un flux d'azote pur à une pression de 1,3 Pa, à température ambiante, en faisant varier le courant appliqué à la cible de zinc pour étudier l'effet de la stœchiométrie sur les propriétés optiques.

Récemment, le groupe de Zhao a étudié l'effet de l'ordre cationique sur des dépôts de $ZnGeN_2$ par MOCVD sur substrat de saphir (différentes orientations a- c- et r-plan) et GaN[114–116]. Pour cela, la

variation de différents paramètres a été prise en compte : la température (600 et 710°C), la pression totale dans le réacteur (200 et 500 Torr), ainsi que le rapport des débits molaires DEZn/GeH_4 (10 à 25) pour le contrôle de la stœchiométrie (titre atomique Zn/Zn+Ge compris entre 0,45 et 0,55). Tout d'abord l'augmentation de la température engendre une diminution du rapport Zn/Zn+Ge (de 0,54 à 0,45) qui est attribué à l'augmentation de la tension de vapeur saturante du zinc avec la température. De même, lorsque la pression totale augmente le rapport en élément métallique augmente (de 0,5 à 0,54). Une étude complète a permis de montrer le changement de morphologie des films en fonction de la température, la pression et la stœchiométrie. De plus, la structure de ces composés en fonction du rapport métallique a permis de mettre en évidence une orientation préférentielle de croissance selon la direction [001] pour le film stœchiométrique ainsi que des grains monocristallins grâce aux mesures DRX et MET[116].

Le groupe de A. C. Tamboli a réalisé d'importantes avancées dans la croissance de $ZnGeN_2$ par pulvérisation en publiant deux études en 2020[117,118]. Tout d'abord une étude combinatoire a permis d'étudier la structure de films déposés à différentes températures en fonction de la composition (figure I.15a)[117]. Ces films sont déposés par co-pulvérisation RF réactive, le contrôle de la stœchiométrie a été fait en ajustant la puissance sur les cibles de zinc et germanium. L'étude a été réalisée à des températures allant de l'ambiante à 600°C. Sur la figure I.15, on remarque que les couches minces commencent à cristalliser au-dessus de 200°C à des stœchiométries données selon une structure wurtzite. De plus, pour les composés riches en zinc, une orientation préférentielle se dégage selon la direction [001]. Un autre phénomène important remarqué ici est qu'en augmentant la température de dépôt, les films sont plus riches en Ge (et donc moins riches en zinc) dû à la forte pression de vapeur saturante du zinc (0,1 Torr à 400°C). Des mesures RBS ont aussi montré que dans ce système la contamination à l'oxygène est beaucoup moins importante que pour le $ZnSnN_2$ (< 5% O/O+N).

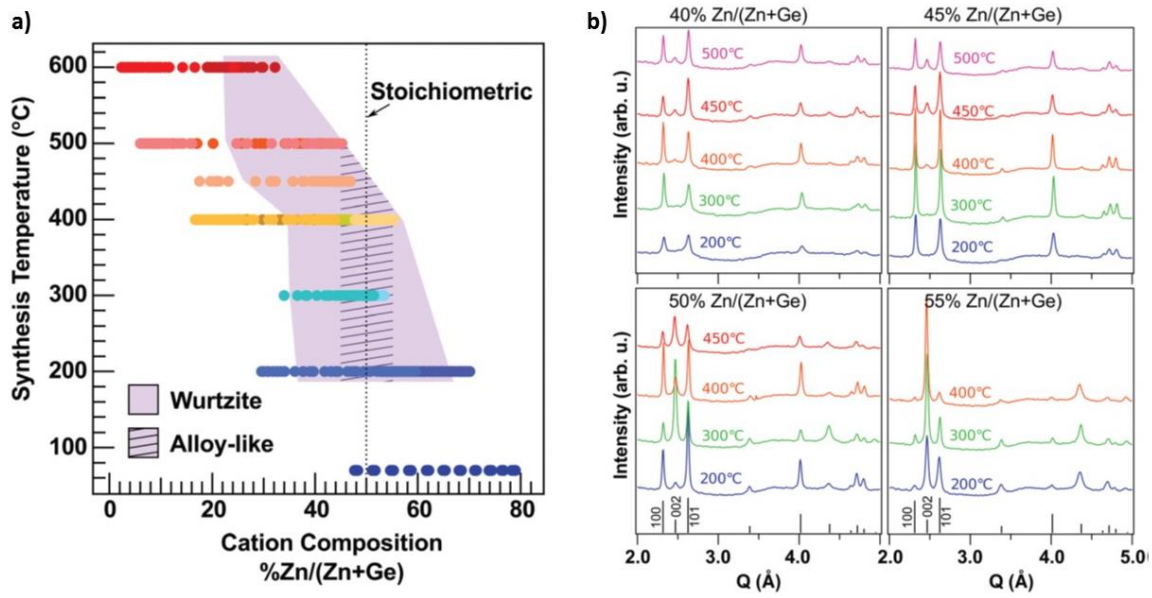


Figure I.15 : a) Résultats de l'étude combinatoire avec les différentes phases représentées (la partie non colorée correspond à des films amorphes) en fonction des conditions de synthèse et de la température. b) Diffraction synchrotron en fonction de la composition cationique et de la température. Le diffractogramme théorique de référence du $ZnGeN_2$ wurtzite est représenté en noir[117].

Enfin, une seconde étude a porté sur la croissance de couches minces épitaxiées de $ZnGeN_2$ sur différentes couches d'AlN et d'AlN + GaN, par MBE, à différentes températures (215°C à 680°C)[118]. La surface de GaN permet une plus grande incorporation du zinc à plus grande température et donc une meilleure cristallinité des films grâce à la similitude des paramètres de maille des deux systèmes. Les paramètres de maille déterminés pour le $ZnGeN_2$ épitaxié sur GaN sont: a = 3,216 ± 0,004 Å et c = 5,215 ± 0,004 Å.

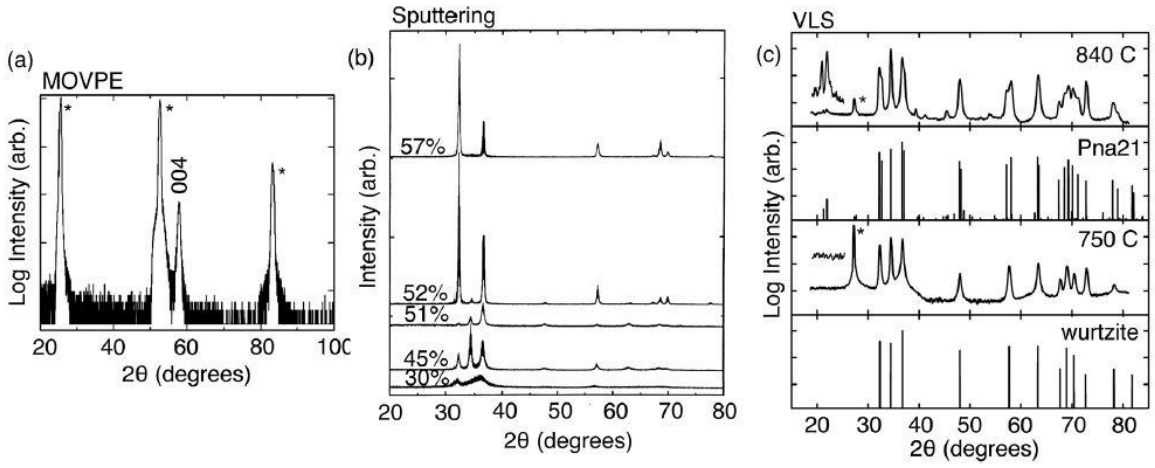


*Figure I.16 : Diffractogrammes des rayons X pour différentes voies de synthèse de $ZnGeN_2$[22]. a) croissance de couches minces monocristallines sur saphir (indiqué par *)[102]. b) films déposés par pulvérisation RF pour différents rapport Zn/Ge (30 à 57 %)[96]. c) croissance VLS sur des substrats de Ge (indiqué par *) à différentes températures ainsi que les diagrammes de poudre calculés pour les structures $ZnGeN_2$ (wurtzite)[20].*

En conclusion, l'ordre et la structure cristalline du composé $ZnGeN_2$ dépend fortement de la méthode et des conditions d'élaboration (figure I.16). La cristallisation de ce composé est plus complexe que pour $ZnSnN_2$ puisque deux paramètres principaux rentrent en jeu : la composition et la température. Afin d'obtenir des composés stœchiométriques cristallisés la fenêtre d'action est étroite du fait de la forte vapeur de pression saturante du zinc à des températures supérieures à 350°C.

I.4.2 Les propriétés mesurées en comparaison avec les prédictions

Les propriétés optiques, électroniques et électriques des films de $ZnGeN_2$ élaborés selon différentes méthodes de synthèse ont été largement étudiées dans la littérature. La suite de ce paragraphe reprend les principaux résultats qui montrent que $ZnGeN_2$ est un absorbeur intéressant dans la gamme du proche UV. La figure I.17 récapitule les valeurs d'énergie de bande interdite, mesurées expérimentalement et calculées théoriquement, reportées dans la littérature. Nous pouvons observer une évolution croissante progressive de l'énergie de bande interdite expérimentale au cours des années due à l'amélioration des procédés d'élaboration qui permettent une meilleure cristallisation des matériaux synthétisés. Cette progression s'observe aussi pour les méthodes de calcul qui deviennent plus précises et qui décrivent donc mieux les propriétés optoélectroniques des semi-conducteurs. La modélisation réalisée par le groupe d'Adamski (insert dans la figure I.17) donne, à ce jour, une des valeurs les plus précises d'énergie de bande interdite calculée avec une fonctionnelle hybride HSE pour une maille orthorhombique ordonnée $Pna2_1$[119]. La détermination de l'énergie de bande interdite expérimentale a été déduite principalement de mesures d'absorption optique ou de photoluminescence. La première mesure d'énergie de bande interdite déterminée par le tracé de Tauc pour des films pulvérisés a été estimée à 3,1 eV par Kikkawa *et al.*[96] De plus, nous pouvons remarquer que les films amorphes déposés par Beddelem *et al.*[113] avec différentes stœchiométries ont des énergies de bande interdite inférieure à 3,0 eV laissant supposer que lorsque le désordre est important, l'énergie de bande interdite pour $ZnGeN_2$ diminue.

Les mesures de photoluminescence[99,101,102,104,106,120,114,116] indiquent une large absorption autour des 2 eV (large bande dans le domaine du jaune) pouvant être associée aux défauts de structure. Une étude réalisée sur des composés oxynitrurés $(Zn_{1+x}Ge)(N_2O_x)$ a montré qu'un recuit induit une diminution de l'intensité de cette bande « jaune », ce qui est attribué à la réduction de densité de défauts qui agissent comme des pièges et diminuent la recombinaison entre électrons et trous[121]. De plus, les films riches en zinc semblent ne pas montrer cette large bande ce qui pourrait être dû aux défauts de type V_{Zn} ou Ge_{Zn}[116].

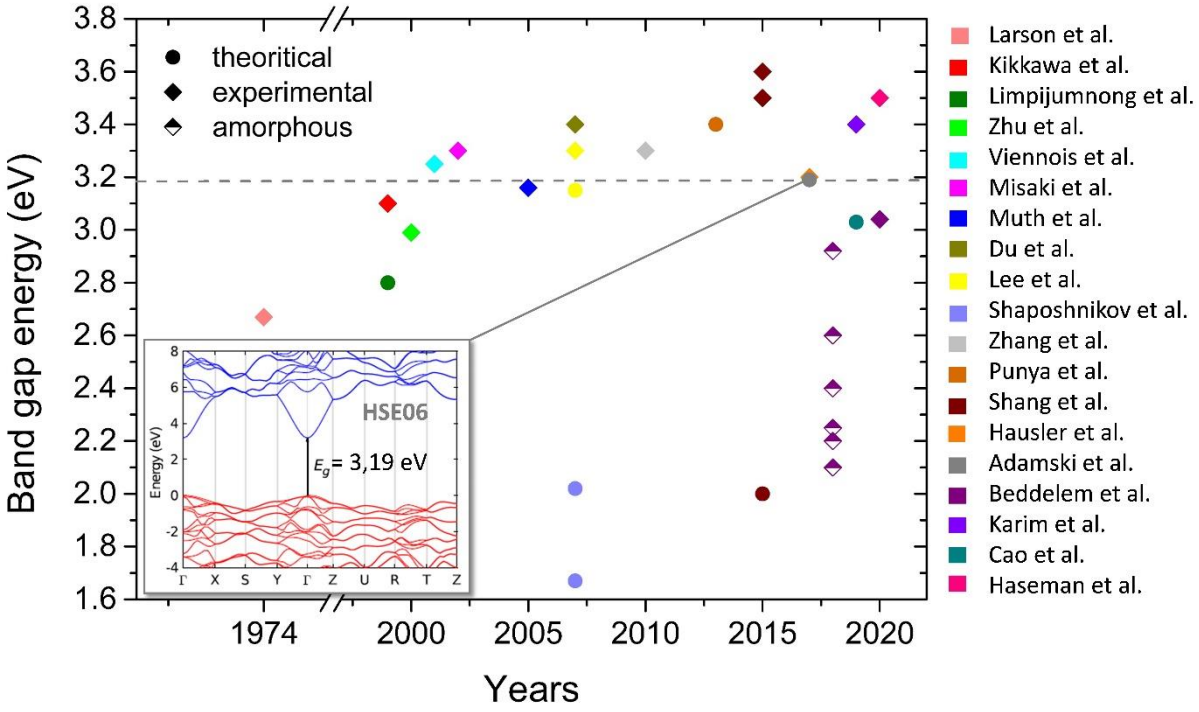


Figure I.17 : Évolution de l'énergie de bande interdite mesurée (losange) et calculée (cercle) pour le $ZnGeN_2$ dans la littérature[94,96,35,99,101,102,100,106,122,36,123,124,120,112,119,113,114,125,115,126].

Les propriétés optiques telles que l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction ont pu être déterminées expérimentalement. La première valeur de *n* est donnée à 2,35 pour une couche mince épitaxiée et pour une longueur d'onde de 633 nm[99]. Une étude théorique et expérimentale (ellipsométrie à 633 nm) montre également un bon accord entre les deux valeurs obtenues, qui convergent vers une valeur d'indice de réfraction de 2,46 ± 0,12[103]. En 2018, l'étude réalisée sur des films minces amorphes en fonction de leur stœchiométrie a mis en évidence une variation importante de 0,1 à 0,4 et de 2,3 à 2,6 (données à 364 nm = 3,4 eV) pour *k* et *n* respectivement. Ceci traduit la possibilité de pouvoir moduler les propriétés optiques des alliages amorphes $ZnGeN_2$ en modifiant le rapport cationique donnant lieu à une microstructure plus ou moins désordonnée[113]. On retrouve ce résultat dans les travaux combinatoires récents de Melamed *et al.*[117] En effet, les mesures montrent une augmentation du début de l'absorption (proche de la valeur d'énergie de bande interdite) pour les films les plus riches en germanium ce qui permet un réglage supplémentaire vis-à-vis des propriétés optiques. Des questions ont également été soulevées car ces auteurs ont aussi remarqué que le désordre réduit la bande interdite puisque le début de l'absorption optique est significativement inférieur à la valeur prédite pour le $ZnGeN_2$ ordonné et que l'effet de la température ne permet pas d'atteindre les valeurs théoriques. Il semble peu probable, d'un point de vue antisite, que la non-stœchiométrie et l'ordre des cations puissent coexister. La non-stœchiométrie des cations peut-elle être alors utilisée comme un mécanisme pour piéger le désordre dans ces matériaux, comme cela a été trouvé dans des systèmes similaires comme pour le $ZnSnN_2$.

Les premières mesures électriques ont montré que le $ZnGeN_2$ était un semi-conducteur de type n avec une densité de porteurs de l'ordre de 10^{18}-10^{19} cm^{-3}, une résistivité à température ambiante de 0,3-0,4 Ω.cm et une mobilité d'environ 5 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ [94]. D'autres mesures électriques rapportent un matériau isolant[96]. Cependant, de récentes études ont confirmé le caractère semi-conducteur de $ZnGeN_2$ de type n avec des densités de porteurs de l'ordre de 10^{19} cm^{-3}, une résistivité de 2,8 10^4 Ω.m et une mobilité de 20 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour des monocristaux sous forme d'aiguille [109]. Une dernière étude, réalisée sur des films déposés par MOCVD sur des substrats de saphir, a révélé que la concentration d'électrons diminuait lorsque la température de croissance augmentait ($2x10^{19}$ à $2x10^{18}cm^{-3}$ sur substrat de a-saphir)[114]. La mobilité ne semble pas être impactée par la température de croissance et varie de 1 à 17 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ selon les dépôts (différentes orientations du substrat saphir). Des études théoriques ont montré que les principaux défauts présents dans $ZnGeN_2$ sont des espèces donneurs d'électrons (Ge_{Zn} et O_N); ainsi en jouant sur la température de croissance, la concentration de porteurs décroit ce qui laisse supposer une diminution de la quantité de défauts[127].

I.5 $MgSnN_2$: un nouveau matériau avec des propriétés intéressantes

Après avoir prédit le potentiel de ce nouveau matériau (*cf.* paragraphe I.2.2.2) en terme de stabilité et de propriétés optoélectroniques, il est important de les comparer avec les travaux expérimentaux.

I.5.1 Différentes conditions de synthèses déjà rapportées

Ce nouveau matériau a été peu étudié expérimentalement mais les quelques études publiées ont permis de confirmer les prédictions annoncées. Comme pour $ZnSnN_2$ et $ZnGeN_2$, différentes méthodes de synthèse ont été investiguées, elles se divisent en deux catégories :

- La croissance de couches minces : elle a été d'abord étudiée par le groupe Makin *et al.*[28] qui a utilisé la synthèse par PAMBE et dont la caractérisation des films (déposés sur des substrats YSZ) a révélé des structures variables entre orthorhombique et wurtzite. L'effet du désordre dans le site cationique est étudié et défini par la fraction d'atomes Mg qui occupe les sites atomiques du magnésium et la fraction d'atomes Sn qui occupe les sites atomiques de l'étain. Le calcul de ce paramètre d'ordre S^2 a été réalisé grâce à la diffraction des rayons X, les mesures RHEED et Raman. Six échantillons ont été déposés avec S^2 variant de 0,27 à 0,93 en changeant les paramètres de croissance.

La croissance de couches minces a ensuite été optimisée, par co-pulvérisation magnétron réactive RF, par Greenaway *et al.*[32] En effet, une étude combinatoire a été réalisée en faisant varier la température de dépôt de l'ambiante à 575°C et la composition des films en ajustant la polarisation des cibles de magnésium et d'étain (contrôle en puissance). Les principaux résultats ont montré

des films cristallisés avec des phases cristallines et des degrés de cristallisation différents (figure I.18). On observe que les films les mieux cristallisés sont ceux avec une composition stœchiométrique (r = 0,5 ; figure I.18a). De plus, les films en sur-stœchiométrie de Mg et déposés à température inférieure à 100°C présentent une structure rocksalt contrairement à la plupart des autres films qui cristallisent selon une structure wurtzite (figure I.18b). Des films hétéroépitaxiés ont pu être observés sur des substrat de GaN.

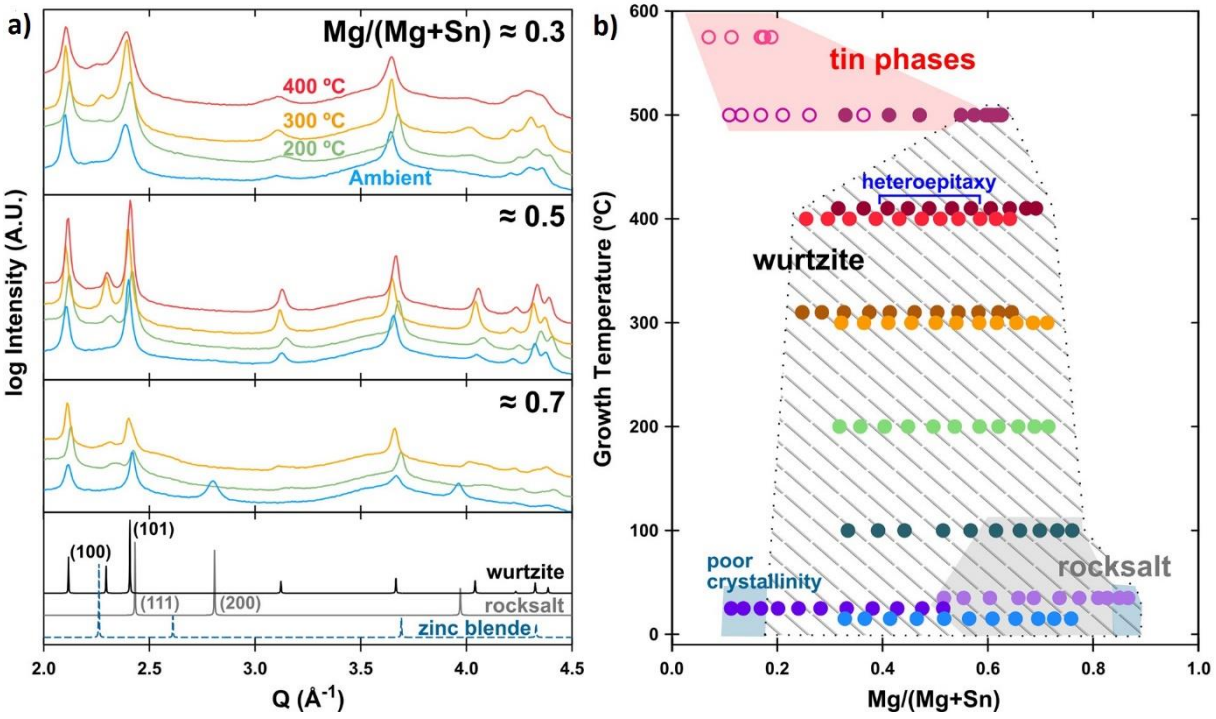


Figure I.18 : a) Diffractogrammes RX synchrotron de $MgSnN_2$ déposés à différentes températures et rapport Mg/Mg+Sn (r = 0,3 ; 0,5 ; 0,7). b) Résultats de l'étude combinatoire avec les différentes phases représentées en fonction des conditions de synthèse et de température[32].

Une dernière étude parue en 2021, par Yamada *et al.*[34], traite de la réalisation de couches minces par co-pulvérisation magnétron réactive RF déposées à 400°C sur une couche de GaN (8 µm) déposée sur un substrat de saphir (c-Al_2O_3). L'étude porte sur l'effet de la stœchiométrie sur les propriétés optoélectroniques en faisant varier la puissance sur la cible d'étain afin d'obtenir des films de $Mg_{1+x}Sn_{1-x}N_2$ avec différentes valeurs de x (x = 0 correspond à un matériau stœchiométrique). Les composés ont une structure wurtzite désordonnée dans une large gamme de x variant entre -0,34 à 0,28. De plus, les analyses AFM des films montrent une structure dense avec des grains d'un diamètre compris entre 30 et 50 nm.

- La synthèse de poudres : le groupe Kawamura *et al.* a synthétisé le composé $MgSnN_2$ par voie chimique par la réaction de métathèse à haute pression (2,5 à 6,5 GPa) à une température égale à 850°C[29,128]. La structure observée est de type rocksalt (groupe d'espace Fm-3m) pour un

échantillon synthétisé à 5,5 GPa sans apparition d'une autre phase correspondant à Mg_2Sn ou Mg pur. Le matériau obtenu est une poudre jaunâtre avec des tailles de particules inférieure à 1 µm.

Encore une fois, nous remarquons que les conditions de synthèse et la composition déterminent l'apparition d'une structure cristalline préférentielle et qu'il reste délicat d'expliquer l'ordre cationique dans ce système. Le paragraphe suivant nous permettra d'avoir une vision globale des propriétés de ce nouveau matériau et d'observer si les prédictions sont en adéquation avec les résultats obtenus.

I.5.2 Propriétés optiques et électriques mesurées

Les propriétés théoriques optoélectroniques de ce matériau ont déjà été présentées dans le paragraphe I.2.2.2 et le tableau I.1 récapitule les énergies de bande interdite mesurées et calculées. On remarque que les valeurs théoriques d'énergie de bande interdite varient dans une large mesure en fonction de la structure choisie et des fonctionnelles de calculs décrites dans le paragraphe précédent : entre environ 2,1 et 4,9 eV. Cependant, cette large fourchette de valeurs englobe les différentes valeurs mesurées dans la littérature. En effet, les premières valeurs reportées par Makin *et al.*, issues de mesures d'absorption, sont comprises entre 2,57 et 3,33 eV selon l'ordre du sous réseau-cationique (S^2). Une relation linéaire des propriétés optiques est d'ailleurs observée avec ce coefficient d'ordre décrit précédemment (*cf.* paragraphe I.5.1). L'énergie de bande interdite directe augmente avec l'ordre à longue distance. Une explication est donnée en fonction des différents motifs présents (arrangement des cations autour de l'atome N) qui affectent la position des extrema dans les bandes de conduction et de valence[129].

Tableau I.1 : Énergies de bande interdite mesurées et calculées dans la littérature pou $MgSnN_2$

Énergie de bande interdite (eV)	Exp.	Calc.	Structure
Kawamura *et al.* (2021)[128]	2,4	/	Rocksalt R3m
Dumre *et al.* (2021)[33]		4,36 4,86 2,69	Wurtzite désordonnée P3m1 Orthorhombique $Pna2_1$ Rocksalt désordonnée P4/mmm
Yamada *et al.* (2021)[34]	2,3 → 2,7		Hexagonale wurtzite
Greenaway *et al.* (2020)[32]		2,47 & 2,34 3,17 & 2,93 2,33 & 2,13	Orthorhombique $Pna2_1$ & $Pmc2_1$ Rocksalt P2/c & $I4_1/amd$ Zinc blende wurtzite I42d & P4m2
Kawamura *et al.* (2020)[29]	2,3	/	Rocksalt Fm-3m
Makin *et al.* (2019)[28]	2,57 → 3,33		Wurtzite → orthorhombique
Lyu *et al.* (2019)[130]		2,28	Orthorhombique $Pna2_1$
Kanchiang *et al.* (2018)[24]		3,33	Orthorhombique $Pna2_1$
Punya *et al.* (2016)[23]		3,43	Orthorhombique $Pna2_1$

Les mesures de bande interdite optique réalisées sur les poudres cristallines de Kawamura *et al.*[29,128] ont donné des valeurs consistantes de bande interdite égales à 2,3 et 2,4 eV. De plus, des

mesures de cathodoluminescence présentent un pic principal correspondant à une émission dans le vert ($h\nu$ = 2,1 eV) caractérisant une transition inter-bande. Ces mesures confirment l'énergie de bande interdite à caractère direct qui rend $MgSnN_2$ attractif comme semi-conducteur ayant une énergie de bande interdite appelée « green gap » très recherchée dans les applications optoélectroniques tels que les LEDs par exemple.

Enfin les récentes études de Yamada *et al.*[34] ont exposé d'intéressants résultats en terme de propriétés optiques et électriques en étudiant différentes composition $Mg_{1+x}Sn_{1-x}N_2$ (figure I.19). Les valeurs d'énergie de bande interdite diminuent (de 2,7 eV à 2,3 eV) avec l'augmentation de x (de -0,34 à 0,05), puis elles atteignent un palier pour $x \geq 0,05$ à 2,3 eV (figure I.14b). Ces résultats peuvent être expliqués en adéquation avec les mesures de transport. Elles montrent que les couches riches en étain ($x < 0$) ont les valeurs les plus importantes de densité d'électrons (10^{20} cm^{-3}) et que celles-ci diminuent quand x augmente (figure I.19a). Cette densité importante d'électrons peut expliquer l'énergie de bande interdite plus grande pour les films riches en étain par l'effet Burstein-Moss. De plus, les défauts présents dans la structure, comme O_N et Sn_{Mg}, sont présentés comme des donneurs d'électrons alors que le défaut Mg_{Sn} agirait comme un accepteur d'électrons, ce qui peut expliquer la plus faible valeur de densité d'électrons dans les films riches en magnésium.

Les propriétés optoélectroniques ont aussi été mesurées dans l'étude combinatoire du groupe de recherche de Greenaway *et al.*[32] par ellipsométrie et effet Hall. Les mesures de coefficient d'absorption à température ambiante pour différentes stœchiométries ont montré que les films riches en étain présentaient des queues de bande qui suggèrent l'apparition de défauts métalliques. Des mesures ont ensuite été effectuées sur des composés stœchiométriques à différentes températures de croissance. Une augmentation du coefficient d'absorption est observée avec la température due à une densité de défauts plus élevée, corroborée avec une concentration d'électrons importante égale à 10^{19}-10^{20} cm^{-3} (pour les films déposés à 300 et 400°C).

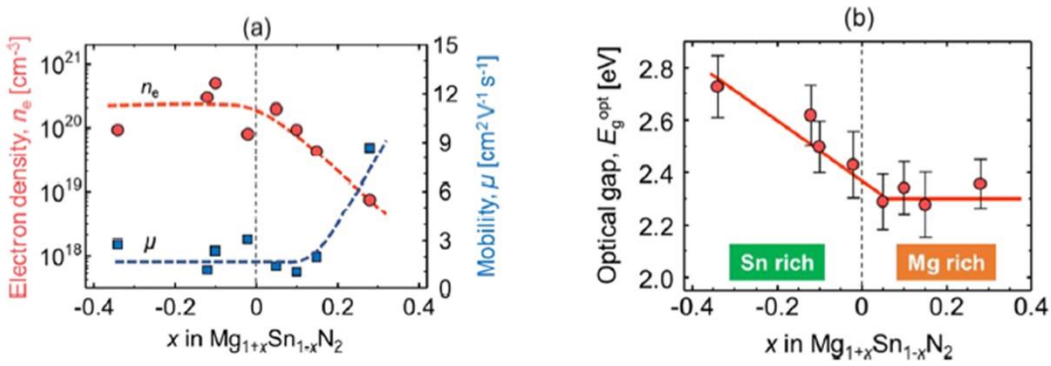


Figure I.19 : a) Densité d'électrons (n_e) et mobilité (μ) des couches $Mg_{1+x}Sn_{1-x}N_2$ en fonction de x. b) Évolution de l'énergie de bande interdite en fonction de la stœchiométrie x dans $Mg_{1+x}Sn_{1-x}N_2$. Les erreurs ont été estimées par plusieurs ajustements des moindres carrés pour différentes régions hv[34].

Enfin, dans de nombreuses études, la contamination par l'oxygène a été constatée tout comme pour le $ZnSnN_2$ avec différents moyens de caractérisations (EDS, XPS ou RBS)[29,32–34]. Par exemple, l'augmentation de la température de croissance entraîne généralement une amélioration des propriétés électroniques. Cependant une forte teneur en oxygène a été mesurée, ce qui pourrait avoir un impact négatif sur les propriétés électroniques. C'est pour cela qu'une étude plus poussée est nécessaire pour comprendre l'origine de l'oxygène dans ces systèmes ainsi que le rôle qu'il joue sur les propriétés du matériau.

I.6 Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter les études effectuées dans le domaine des semi-conducteurs de la famille II-IV-N_2 et plus particulièrement celles des 3 composés $ZnSnN_2$, $ZnGeN_2$ et $MgSnN_2$. Une recherche active est entreprise afin d'obtenir ces nouveaux semi-conducteurs pour des applications optoélectroniques et plus particulièrement photovoltaïques. Depuis une vingtaine d'années, le nombre d'études théoriques et expérimentales ne cesse de croître, toutes prédisant une large variabilité des propriétés optiques et électroniques en variant la composition et l'ordre cationique. En effet, nous avons remarqué que la structure a été longtemps une préoccupation première du fait du désordre possible dans le sous réseau cationique difficile à identifier. Les matériaux ont été synthétisés sous différentes formes : couches minces, poudres ou massifs avec des orientations polycristallines ou monocristallines. Les propriétés ont aussi été largement étudiées en faisant varier différents paramètres comme par exemple la température ou la composition. Des problématiques ont été soulevées comme la contamination par l'oxygène qui pourrait avoir une répercussion sur les propriétés prédites. Une densité de porteurs, en l'occurrence d'électrons, élevée, pouvant être induite par un excès de défauts donneurs, proche du minimum de la bande de conduction conduirait à un élargissement de l'énergie de bande interdite optique non souhaité.

De plus, la synthèse du composé $ZnGeN_2$ a indiqué qu'une étroite gamme de compositions est disponible pour obtenir des matériaux bien cristallisés. L'usage de la température est souvent nécessaire et implique une maîtrise supplémentaire du fait de la faible vapeur saturante du zinc engendrant une évaporation de celui-ci.

Enfin, la recherche d'alternatives aux composés à base de zinc a montré que le magnésium pouvait être intéressant avec notamment un domaine d'énergie de bande interdite compris entre 1,8 – 2,5 eV. En effet, peu de semi-conducteurs nitrurés se trouvent dans cette gamme d'énergie et $MgSnN_2$ possède la même particularité de moduler ses propriétés optoélectroniques en fonction de la composition. Cependant, la structure de ce composé n'est pas seulement impactée par le désordre dans le sous-réseau cationique mais aussi par une possible transition vers une structure cubique de type rocksalt.

Les composés II-IV-N_2 (II = cation divalent) présentent des propriétés uniques que les nitrures III-N ne possèdent pas et ce potentiel a encouragé les chercheurs à explorer d'autres nouveaux composés II-IV-N_2. Toutefois, il faut noter que malgré les potentialités de ces matériaux, aucune cellule solaire à base de II-IV-N_2 présentant un rendement significatif n'a été encore publiée.

II. Chapitre 2 : Méthodes expérimentales de croissance et caractérisations des films minces et paramètres de modélisation théorique

Table des matières

II.1 Introduction 41

II.2 Méthodes expérimentales de synthèse et de caractérisation 41

II.2.1 Croissance des films minces par co-pulvérisation cathodique 41

II.2.2 Méthodes de caractérisation 51

II.3 Modélisation et méthodes de calculs 67

II.3.1 Réseaux considérés pour des systèmes solides organisés 67

II.3.2 Les méthodes de calculs 68

II.3.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) 70

II.3.4 Une approche différente : LAPW (linearized augmented plane wave) 72

II.3.5 L'équation de Boltzmann 73

II.3.6 Densité d'états et fonctions de Bloch 74

II.3.7 Propriétés optiques calculées 75

II.3.8 Méthodes de calculs computationnels utilisées 76

II.4 Conclusion 77

II.1 Introduction

Dans ce chapitre, les principales techniques de synthèse et de caractérisation des films de nitrures vont être tout d'abord décrites, puis les méthodes de calcul pour la modélisation des systèmes seront expliquées.

Dans la suite de ce manuscrit, les composés de la famille II-IV-N_2 sont déposés par co-pulvérisation cathodique magnétron réactive sous atmosphère d'azote. La composition des films a été étudiée par spectroscopie d'énergie dispersive (EDS), par microsonde de Castaing (WDS) et par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS). La structure des dépôts ainsi que leur morphologie ont été observées par diffraction des rayons X (DRX) et par microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (MET). Des études complémentaires de spectrométrie Mössbauer ont permis d'étudier l'environnement chimique et le degré d'oxydation des atomes d'étain. L'analyse des propriétés optiques a été réalisée par spectroscopie UV-Vis-NIR. Les propriétés électriques ont fait l'objet de caractérisations disponibles au sein du laboratoire comme des mesures quatre pointes mais aussi d'effet Hall et d'autres ont été menées en collaboration avec le GeePs (Laboratoire de Génie Électrique et Électronique de Paris). Ce partenaire de l'ANR OPERA, projet qui sous-tend ce travail, a développé, d'une part, des techniques de caractérisation des propriétés optoélectroniques des semi-conducteurs pour les applications photovoltaïques et, d'autre part, l'expertise nécessaire pour en analyser les résultats.

La seconde partie de ce chapitre est dédiée aux méthodes de calcul employées pour la modélisation des différents matériaux $ZnSnN_2$, $ZnGeN_2$ et $MgSnN_2$. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sera explicitée ainsi que les approches utilisées pour le calcul des propriétés électroniques comme le diagramme de bande et la densité d'états. Les logiciels de calcul et les paramètres associés seront ensuite présentés. Les propriétés optiques théoriques seront aussi étudiées et comparées avec les mesures expérimentales.

II.2 Méthodes expérimentales de synthèse et de caractérisation

II.2.1 Croissance des films minces par co-pulvérisation cathodique

II.2.1.1 *Généralités sur la pulvérisation cathodique*

Plusieurs méthodes sont disponibles afin de déposer une couche mince sur un substrat. Dans notre étude, tous les composés ont été déposés en utilisant un procédé de dépôt en phase vapeur (PVD) basé sur la pulvérisation cathodique. Ce procédé consiste à bombarder un matériau (cible métallique) par des ions chargés positivement afin d'en éjecter les atomes pour les condenser sur un substrat situé en vis-à-vis de la cible. Cette méthode peut être utilisée pour la croissance de matériaux variés tel que des alliages métalliques, des oxydes, des nitrures ou encore des carbures

en utilisant des cibles métalliques dans une phase gazeuse inerte (généralement argon) ou réactive (oxygène, azote, méthane…). Pour réaliser ce procédé sous vide secondaire, une différence de potentiel est appliquée entre une cathode constituée du matériau à déposer (la cible de pulvérisation) et une anode (les parois de la chambre du réacteur mises à la terre). Ainsi, une décharge luminescente électrique est créée entre la cible et les parois de la chambre du réacteur, entraînant l'ionisation du gaz plasmagène. Grâce à la différence de potentiel électrique, les ions positifs sont accélérés vers la cible. Pour augmenter la performance de ce procédé (notamment la vitesse de dépôt et la microstructure des films), deux aimants concentriques sont ajoutés derrière la cible, c'est le procédé magnétron. Nous avons fait le choix de privilégier l'utilisation de deux cibles en position confocale pour mieux contrôler la stœchiométrie des films. Par conséquent les films de $ZnSnN_2$, $ZnGeN_2$ et $MgSnN_2$ ont été déposés avec le procédé de co-pulvérisation cathodique magnétron réactive.

Les trois principales étapes communes à tout procédé de dépôt physique en phase vapeur sont les suivantes :

- Création de la vapeur métallique à partir des éléments constitutifs de la source solide
- Transport des espèces en phase gazeuse vers le substrat
- Condensation des atomes en phase vapeur sur le substrat permettant la croissance du film

La prochaine section décrit plus en détails les mécanismes mis en jeu lors de la pulvérisation.

II.2.1.2 *Mécanisme de la décharge continue*

En général, le processus de pulvérisation magnétron peut être décrit comme l'interaction entre une cible et des ions produits dans un plasma froid. L'étude faite ici concerne le cas le plus simple à étudier qui est la décharge continue : simple application d'une différence de potentiel entre l'anode, polarisée positivement et la cathode, polarisée négativement. Cette différence de potentiel, réalisée dans une atmosphère à basse pression, génère une décharge électroluminescente ou un plasma qui est considéré comme électriquement neutre (même nombre d'ions que d'électrons). Tout excès de charge provoquera la formation d'un arc électrique afin de revenir à un état d'équilibre neutre. Les ions positifs (généralement Ar^+ ou tout autre ion venant du gaz plasmagène) issus de la décharge électrique sont accélérés vers la cible. Le bombardement de ces ions sur la cible provoque l'éjection des atomes de la cible, par transfert de quantité de mouvement, qui se condensent ensuite sur un substrat pour former un film composé des atomes constituant les cibles.

La pulvérisation est donc due aux collisions entre les ions et les atomes de la cible. La figure II.1 représente schématiquement les différents processus qui peuvent se produire pendant le bombardement ionique de la cible[131] :

- L'ion argon accéléré par la différence de potentiel frappe un atome de surface (collision primaire), il y a alors un transfert d'énergie (assimilé à un transfert de la quantité de mouvement) entre les atomes voisins (collisions secondaires), conduisant à des cascades de collisions et à l'éjection d'un atome de la cible (processus de pulvérisation).
- L'ion argon qui arrive favorise l'émission d'électrons secondaires qui contribuent à entretenir la décharge plasma. En effet, ces électrons sont à leur tour accélérés vers l'anode et vont permettre d'ioniser de nouveaux atomes.
- L'ion argon peut être réfléchi élastiquement sur la surface de la cible et être ensuite neutralisé par un électron secondaire.
- L'ion argon a une probabilité d'être implanté sous la surface de la cible si la vitesse d'accélération est trop élevée.

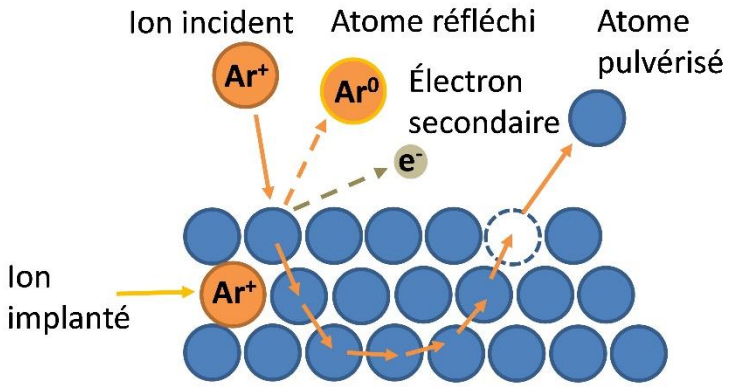


Figure II.1 : Mécanismes d'interaction entre les ions et la cible

Il faut souligner que le phénomène de pulvérisation nécessite que l'énergie des ions incidents soit supérieure à une énergie seuil qui correspond à l'énergie de liaison du matériau (entre 15-30 eV pour la plupart des métaux) constituant la cible. De plus, les atomes éjectés doivent pouvoir atteindre le substrat sans être thermalisés suite à des collisions répétées avec les atomes du gaz. Pour ces différentes raisons, il est important de travailler à basse pression (de l'ordre de quelques dixièmes de Pascal) pour maintenir l'énergie des ions élevée et empêcher un trop grand nombre de collisions entre les atomes pulvérisés et les atomes du gaz.

Il existe deux paramètres importants dans le processus de pulvérisation qui sont le rendement de pulvérisation (Y) et le coefficient d'émission d'électrons secondaires du matériau cible (γ). Le rendement total de la pulvérisation Y est défini comme le rapport entre le nombre d'atomes pulvérisés N_{sp} et le nombre de particules incidentes N_{ip} du gaz utilisé :

$$Y = \frac{N_{sp}}{N_{ip}} \qquad (II.1)$$

Le processus de pulvérisation est complexe et dépend de la masse atomique et de l'énergie de liaison du matériau cible ainsi que de la masse des ions du gaz. Plusieurs équations empiriques ont été élaborées pour décrire la relation complexe entre chaque facteur et le rendement de la pulvérisation[132]. Dans le cas des ions lourds et légers ayant une énergie incidente inférieure à 1 keV, nous pouvons considérer l'équation suivante[133,134] :

$$Y = \frac{3}{4\pi^2}\alpha\frac{4M_1M_2}{(M_1+M_2)^2}\frac{E}{U_s} \qquad (II.2)$$

Avec E l'énergie des ions incidents, M_1 et M_2 les masses de l'ion incident et des atomes de la cible. α est un paramètre sans dimension qui dépend du rapport des masses et de l'énergie de l'ion et U_s est l'énergie de liaison de surface. La plupart du temps les tables de rendement de pulvérisation sont données en fonction de l'énergie de l'ion Ar^+.

Pour décrire le processus d'émission d'électrons secondaires, il est possible de définir le coefficient de rendement d'émission γ_{ISEE} comme le rapport entre le nombre d'électrons secondaires émis et le nombre d'ions approchant la surface. Il dépend des propriétés électroniques du métal et est souvent inférieur à 1 pour des tensions inférieures à 500 V[135]. Il est important de noter que lorsque la surface de la cible est oxydée, le rendement γ_{ISEE} peut varier selon le type d'ions bombardant la cible et leur capacité à réduire les oxydes de surface[136–138].

II.2.1.3 *Dispositif magnétron*

L'un des inconvénients de la pulvérisation classique (diode) est la faible vitesse de dépôt, du fait d'un nombre insuffisant d'ions formés aux pressions de travail usuellement utilisées. De plus, la qualité du film laisse à désirer car la densité des films est en général faible (ce qui peut être néanmoins un avantage pour certaines applications). La configuration de pulvérisation magnétron pallie ce problème car elle augmente l'efficacité du processus de pulvérisation. La configuration magnétron planaire utilise deux aimants concentriques de polarité inverse générant un champ magnétique qui piège et confine les électrons secondaires au voisinage de la cible (figure II.2).

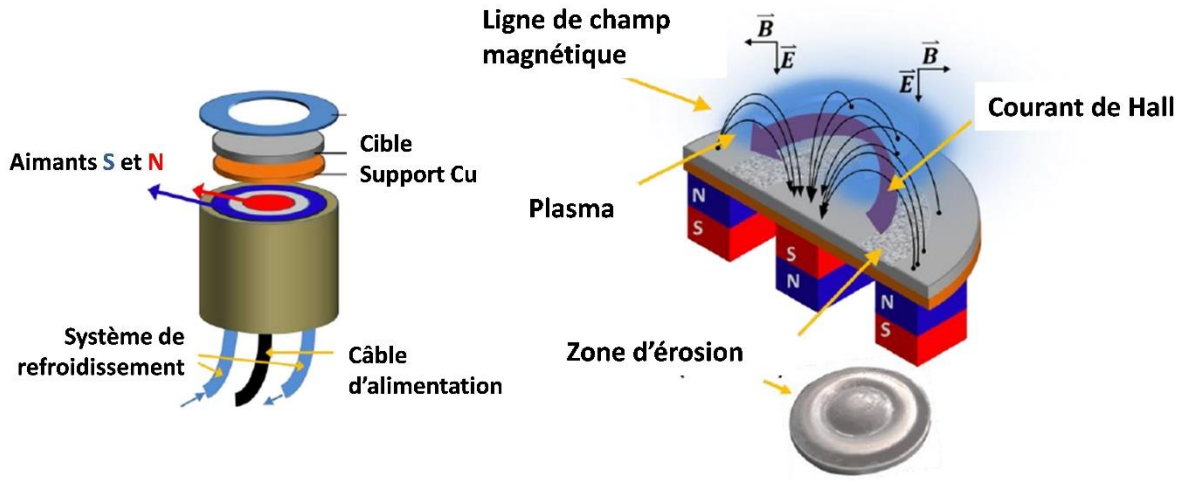


Figure II.2 : Schéma de la configuration d'une cible magnétron ainsi que la coupe transversale associée indiquant les lignes de champ magnétique et les différents phénomènes résultants (force de Lorentz, courant de Hall et zone d'érosion)[139]

Le champ magnétique ($\vec{B}$) étant presque perpendiculaire au champ électrique ($\vec{E}$), une force de Lorentz ($\vec{E} \wedge \vec{B}$) est communiquée aux électrons. Dans une description simplifiée de la pulvérisation magnétron, les électrons décrivent un mouvement hélicoïdal autour des lignes de champ magnétique, augmentant la densité électronique et la probabilité d'ionisation. Comme la densité du plasma est plus élevée dans la trajectoire des électrons, le processus de pulvérisation est plus intense dans cette région et provoque une zone d'érosion plus prononcée de la cible. En effet, la cible est érodée (zone creusée sur la figure II.2) car le nombre de chocs est plus important par rapport à la périphérie et au centre de la cible. De plus, du fait du bombardement ionique, un système de refroidissement est indispensable pour éviter la surchauffe des aimants pouvant entrainer une détérioration des cibles. Dans cette configuration, la probabilité de subir une collision ionisante avec un atome de gaz est plus importante augmentant ainsi l'efficacité d'ionisation. Par conséquent un plasma plus dense est créé au voisinage de la cible entrainant un nombre d'impact d'ions Ar^+ plus élevé et donc une plus grande quantité d'atomes de la cible pulvérisés. Il en résulte une vitesse de dépôt du film supérieur dans un environnement plus "propre" (la pression de travail peut être plus basse). Les atomes pulvérisés ont alors aussi une énergie cinétique plus élevée lorsqu'ils se condensent conduisant à des films de densité plus élevée.

II.2.1.4 *Pulvérisation réactive*

Dans les paragraphes précédents, le procédé de pulvérisation a été décrit pour la croissance de films principalement métalliques dans un gaz inerte qui est l'argon. Cependant, d'autres gaz peuvent être utilisés pour réagir avec les atomes pulvérisés. Les mélanges d'argon et de gaz réactif ou l'utilisation d'un gaz réactif pur conduisent à la pulvérisation magnétron réactive. Les gaz les plus utilisés sont l'azote et l'oxygène pour produire respectivement des nitrures ou des oxydes.

Une autre alternative est l'utilisation d'une cible du composé céramique, mais cette méthode présente des inconvénients du fait de la nécessaire utilisation d'une polarisation radiofréquence (RF), usuellement à 13,56MHz, pour des céramiques isolantes et de la difficulté de contrôler la stœchiométrie[140–142]. Dans la suite de cette section, nous nous intéresserons seulement à la pulvérisation cathodique magnétron de cibles métalliques dans des plasmas réactifs.

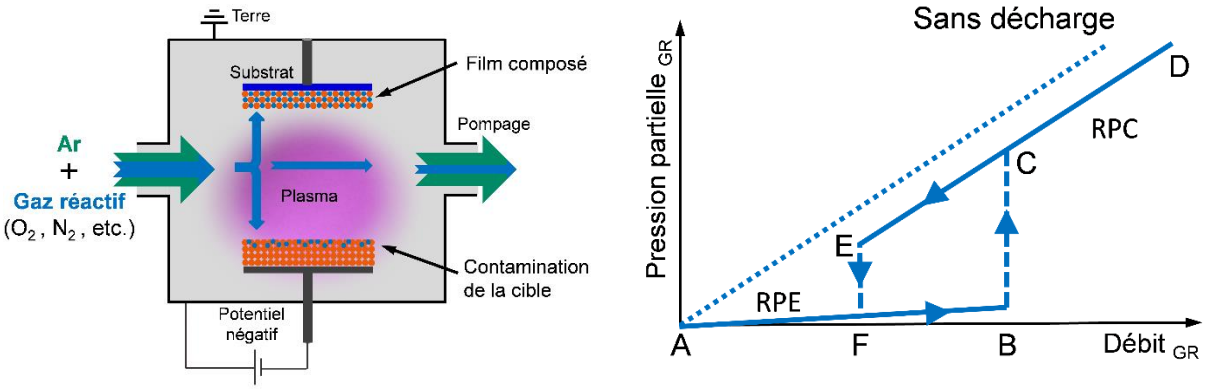


Figure II.3 : (gauche) Schéma représentatif du trajet des espèces constituant le gaz réactif, (droite) Courbe caractéristique des différents régimes de pulvérisation en fonction de la pression partielle et du débit de gaz réactif.

Ce procédé est basé sur l'ajout du gaz réactif dans la chambre de pulvérisation formant un mélange Ar/gaz. Une fraction du gaz chimiquement actif réagit avec les différentes surfaces avec lesquelles il est en contact, puis la partie qui n'a pas été utilisée est pompée hors de la chambre. Les espèces ayant réagi avec la cible sont pulvérisées simultanément au métal sous l'effet des ions Ar^+. De plus, les atomes métalliques pulvérisés qui se condensent sur la surface du substrat peuvent aussi réagir avec le gaz réactif pour produire des films céramiques (figure II.3 gauche)[131]. Dans ce type de procédé de pulvérisation la vitesse de dépôt et la stœchiométrie des films sont directement liées au débit du gaz réactif[143].

Par conséquent, le débit total de gaz réactif doit être la somme du flux de gaz ayant réagi avec l'environnement (film condensé et parois du réacteur), du flux ayant réagi avec la surface de la cible et du débit de gaz restant pompé. Le procédé peut ensuite être divisé en trois modes lorsque le gaz et le métal présentent une forte affinité chimique, ce que l'on appelle un système fortement réactif (cas des métaux comme Ti, Al ou Zr par exemple). La figure II.3 (droite) représente une courbe caractéristique dans un système fortement réactif de la pression partielle du gaz réactif en fonction de son débit pour un courant de cible constant[144]. Au début (A→B), pour des faibles valeurs de débit de gaz réactif, les espèces réactives sont presque toutes piégées par effet getter et se condensent sur les parois de la chambre et à la surface du substrat. Dans ce cas, la pression partielle de gaz réactif est quasi-nulle et le rendement de pulvérisation de la cible métallique est élevée. On parle de régime de pulvérisation élémentaire (RPE) et les films ont des propriétés classiquement de type métallique. Au point B, les parois du réacteur sont saturées et une légère

augmentation du débit provoque une saturation de la cible qui entraine une forte diminution du rendement de pulvérisation qui finalement induit une augmentation brutale de la pression partielle. Une contamination importante de la surface de la cible conduit donc à une diminution de la quantité pulvérisée et *in fine* à une faible vitesse de dépôt. Ce mode est appelé mode de pulvérisation céramique, composé ou empoisonné (B→C). Ensuite la consommation d'espèces réactives (présentes sur les parois) provoque une augmentation de la pression partielle et l'on atteint un nouvel équilibre appelé régime de pulvérisation de composé (RPC). Dans ce régime, les films ont des propriétés caractéristiques des céramiques. Pendant cette période (C→D) la pulvérisation se fait sur une cible complétement recouverte du composé avec des pressions partielles assez élevées. L'évolution de la pression partielle est alors parallèle à la droite « sans décharge ». Lorsque le débit de gaz commence à diminuer, une même transition instable s'opère avec processus dans le sens inverse. Ce processus se produit jusqu'à ce que la couche de composé à la surface de la cible soit éliminée (décontamination de la cible) et que le matériau pulvérisé ne soit alors constitué que du métal (E→F).

L'effet d'hystérésis peut poser des problèmes durant l'instabilité du régime de pulvérisation comme la vitesse de dépôt ou le contrôle de la stœchiométrie. Pour éviter cette instabilité il est possible d'utiliser des pompes plus performantes avec des vitesses de pompage supérieures à une valeur critique[145,146]. Nous ne détaillons pas davantage cet effet car dans notre cas nous n'utilisons qu'une atmosphère entièrement constituée de gaz réactif, l'azote, afin d'avoir un débit de gaz réactif élevé pour ne pas déposer du zinc métallique du fait de la faible valeur de pression saturante de celui-ci. En effet, on souhaite éviter de contaminer toute la chambre car sa pression de vapeur est de $8 \times 10^{-10}\ mbar$ à 100°C, pression supérieure à de nombreuses installations reliées à notre chambre de dépôt. Par conséquent, la mesure des courbes d'hystérésis RPE/RPC n'a pas pu être réalisée. Les dépôts seront donc élaborés par précaution en atmosphère d'azote pur.

II.2.1.5 *Présentation du dispositif expérimental*

La croissance des couches minces des composés $ZnSnN_2$, $ZnGeN_2$ et $MgSnN_2$ est réalisée par pulvérisation cathodique magnétron réactive. La chambre de pulvérisation est reliée au *TUBE (in**T**erconnection under **U**ltra-high vacuum of cham**B**ers for **E**laboration and characterization for novel materials)* de l'IJL dont la longueur est de 70 m. Cet outil unique à l'échelle européenne permet l'interconnexion, sous ultravide (10^{-11} mbar), de moyens d'élaboration et d'analyse aux échelles nanométrique et macroscopique (figure II.4). Il permet l'élaboration de couches minces et leur analyse sans les exposer à l'atmosphère ambiante lors de leur transfert entre chambres de dépôt et d'analyse et donc d'éviter toute pollution extérieure pouvant changer les propriétés des matériaux. L'enceinte de dépôt est constituée d'un sas d'introduction dans lequel le vide est assuré

par une pompe primaire; il permet d'introduire et récupérer les échantillons. Le bâti de pulvérisation servant à la croissance des films a un vide limite de l'ordre de 10^{-8} mbar avec quatre cathodes en configuration confocale. Une vanne tiroir est placée en amont du groupe de pompage et permet de réguler la pression dans l'enceinte. Pour la croissance des couches, les cibles de zinc et d'étain sont alimentées par deux générateurs de courant continu *MAXIM™ 1000,* et les cibles de magnésium et germanium sont reliées à des générateurs radiofréquences *R301 SEREN* (figure II.5). La distance entre le bouquet de cibles et le porte-substrat est réglable ce qui permet, le cas échéant, de jouer sur la composition des films. Les cibles d'un diamètre de 2" et d'épaisseur 0,125" sont collées sur un support en cuivre ("backing plate") et placées sur la cathode magnétron.

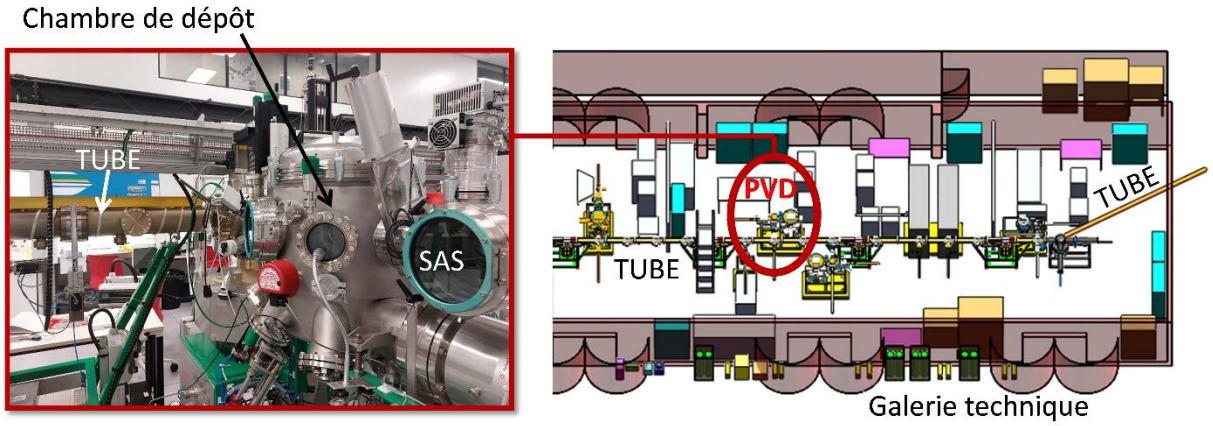


Figure II.4 : Photo de l'enceinte de la pulvérisation cathodique implantée sur le TUBE ainsi que le schéma de l'emplacement de l'enceinte dans une partie de la salle TUBE (vue de dessus).

L'enceinte est reliée à trois arrivées de gaz de type alpha 2 pour l'argon, l'azote et l'oxygène. Dans notre cas, nous ne travaillons qu'avec l'azote en gaz réactif durant la croissance. Le porte-substrat est rotatif (pouvant aller jusqu'à 30 tours par minute), chauffant (jusqu'à 700 °C) et il peut être polarisé par un signal RF (jusqu'à 300 W). Les substrats sont fixés sur un molyblock en inconel dont le déplacement se fait au moyen d'une canne de transfert. Le type de substrat utilisé peut varier et dépend de la technique d'analyse employée par la suite ; le verre et le silicium sont les plus fréquemment utilisés: le verre étant principalement utilisé pour les caractérisations optiques et le silicium pour les caractérisations structurales, microstructurales et électriques. Les substrats sont préalablement nettoyés à l'éthanol puis séchés à l'aide d'un pistolet à air comprimé.

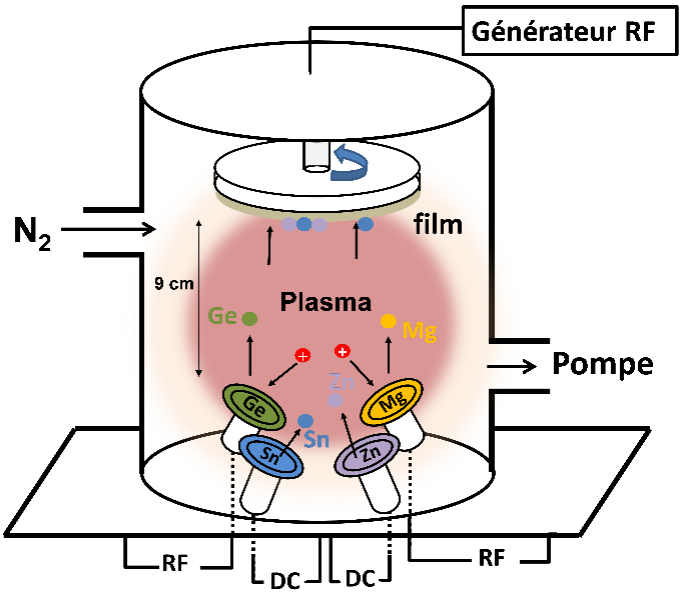


Figure II.5 : Représentation schématique de l'enceinte de pulvérisation cathodique. Les cathodes sont en configuration confocale vers le porte-substrat rotatif et chauffant

Dans le chapitre III, les films de $ZnSnN_2$ seront déposés en utilisant la polarisation RF du substrat. L'effet sur la croissance est d'accélérer les ions du plasma vers le substrat afin d'apporter plus d'énergie et de densifier les couches minces formées. Une autre alternative utilisée, pour l'étude des systèmes $ZnGeN_2$ et $MgSnN_2$ dans les chapitres IV et V, est l'utilisation du chauffage du porte-échantillon jusqu'à une consigne de 500°C permettant une plus grande mobilité des atomes pulvérisés sur le substrat. L'objectif est d'améliorer la cristallinité de ces systèmes de matériaux.

II.2.1.6 *Température du porte-substrat*

Pour la compréhension de la suite du manuscrit, il est important de décrire le système de chauffage utilisé lors de la croissance des couches minces $ZnGeN_2$ et $MgSnN_2$. La température de consigne du porte-substrat est limitée à 700 °C dans le logiciel d'utilisation de la machine. La figure II.6 est une représentation schématique de l'élément chauffant qui est une résistance SiC placée derrière le molyblock. Cependant, il n'y a pas de contact entre ces deux composants, il est donc fortement probable que la surface du molyblock n'atteigne pas la valeur de consigne demandée. Une première étude, antérieure à ces travaux, avait déjà été effectuée avec l'utilisation de pastilles thermosensibles collées sur le molyblock[147]. Le changement de couleur avait été observée à travers le hublot de l'enceinte pendant le chauffage. Les premiers résultats avaient montré que la température à la surface du molyblock ($T_{réelle}$) était toujours inférieure à la température de consigne ($T_{consigne}$). À titre d'exemple, l'obtention d'une température réelle, $T_{réelle}$, de 260°C nécessite une valeur de consigne, $T_{consigne}$, d'environ 75% supérieure (figure II.7).

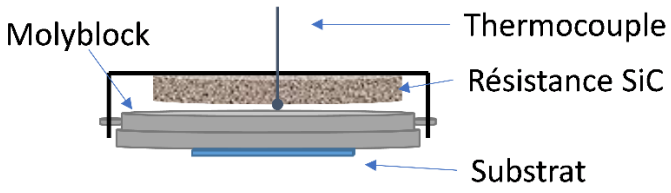


Figure II.6 : Représentation schématique du système de chauffage dans le bâti de PVD.

Une étude pyrométrique a été réalisée sur deux machines jumelles reliées au TUBE : PVD4 (l'enceinte de dépôt utilisée dans mes travaux) et PVD3 (figure II.7). Il est important de noter que ces mesures ne sont données qu'à titre indicatif car le pyromètre qui a été utilisé, de type pistolet à travers le hublot de visualisation du bâti, n'avait pas de double faisceau laser pour avoir une mesure précise. Les valeurs d'émissivité (ε) ont été choisies en fonction du matériau choisi pour faire la mesure à partir d'essais préalables. Cependant, on remarque que les valeurs de température mesurées sont proches de celles reportées dans la première étude[147]. L'écart de température est d'autant plus important que la température de consigne l'est, avec une différence pouvant être supérieure à 200°C. Finalement, il faut noter que la température de surface des substrats est limitée à environ 500 °C dans notre dispositif.

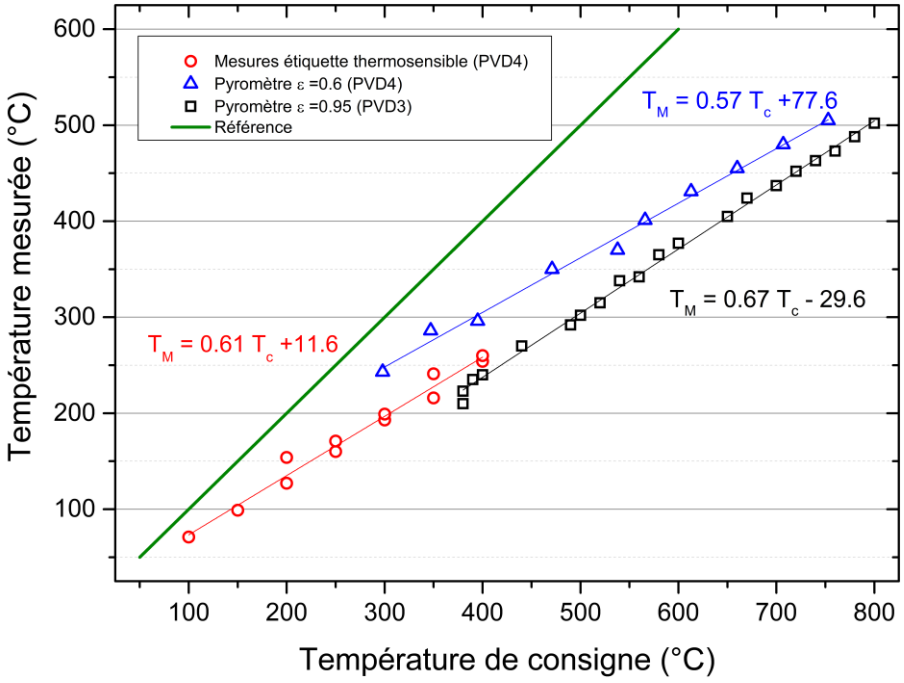


Figure II.7 : Comparaison de la température mesurée par différentes techniques (mesures thermosensibles et pyromètre) sur deux machines PVD jumelles : PVD4 (enceinte utilisée dans mes travaux) et PVD3 (enceinte jumelle). La référence matérialisée par la droite verte correspond à une valeur de consigne = valeur mesurée.

Il est important de noter qu'après chaque utilisation de maintenance sur le bras manipulateur de l'enceinte de pulvérisation (bras rotatif comportant le porte-substrat et l'élément chauffant), l'emplacement du thermocouple peut être modifié. Suivant sa position, la température mesurée

est différente et l'information communiquée au système de régulation de température l'est aussi. C'est donc pour cette raison que dans la suite du manuscrit, les températures affichées sont les températures de consigne ($T_{consigne}$). Par ailleurs, le régulateur de température est de type PID (proportionnel, intégral, dérivé) et permet de contrôler la montée en température, l'erreur statistique par rapport à la consigne et les oscillations de température.

II.2.2 Méthodes de caractérisation

II.2.2.1 *Détermination de la composition chimique des films et de l'environnement chimique des atomes consécutifs*

II.2.2.1.1 Spectroscopie de dispersion d'énergie de photons X

Une des techniques les plus utilisées au cours de ces travaux est la spectroscopie de dispersion d'énergie des photons X (EDS) pour avoir une première information sur la composition chimique des films. Cette méthode, largement employée, est couplée à l'observation par microscopie électronique à balayage (MEB). Cependant, il est aussi possible de la coupler avec des analyses au microscope électronique en transmission (MET) afin d'obtenir la composition sur des zones d'analyse plus petites (de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres). Dans notre cas, la vérification systématique de la composition des films a été réalisé sur un *MEB Zeiss Gemini 500* avec un détecteur EDS-SDD *Oxford X-Max* de surface active réelle 80 mm^2. Le principe est de bombarder l'échantillon par un flux d'électrons qui vont exciter les niveaux profonds des atomes du matériau. Lors de la désexcitation, les atomes vont émettre des rayons X caractéristiques. Toutes les énergies résultantes vont ensuite être collectées et analysées. Cet instrument donne une estimation rapide de la composition des films (quelques minutes).

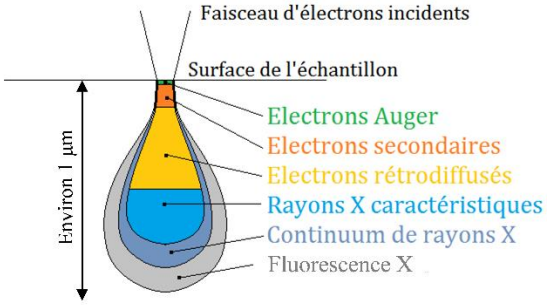


Figure II.8 : Analyse EDS: "poire" d'interaction du faisceau d'électrons au MEB[148]

Cependant, il est important de noter que l'analyse des éléments légers est peu fiable car la modélisation du fond continu est délicate au début du spectre et qu'une fenêtre polymère à l'entrée du détecteur EDS absorbe une partie des éléments légers. De plus, la "poire" d'interaction du faisceau pénètre dans la matière jusqu'environ 1µm ce qui provoque une incertitude sur la quantification des éléments pour les faibles épaisseurs de film du fait de la contribution du

substrat (figure II.8). Afin de s'affranchir le plus possible de cette perturbation, les analyses prennent en compte le signal généré par le substrat silicium lorsque l'épaisseur du film est insuffisante. Pour quantifier les éléments Zn, Sn, Ge, Mg, nous travaillons à une tension d'accélération de 15 keV ou 20 keV et une distance de travail d'environ 9 mm à un grandissement de 10 000. La composition en éléments légers, azote et oxygène, est aussi prise en compte afin d'avoir une première approximation. Cependant, le rapport en éléments métalliques suivant : $\frac{\%at_{II}}{\%at_{II} + \%at_{IV}}$ des systèmes II-IV-N_2 nous permet de définir la stœchiométrie des films. La figure II.9 présente un exemple de spectre EDS d'un film de $ZnSnN_2$ de 600 nm d'épaisseur et la quantification associée. Comme mentionné plus haut, cette épaisseur n'est pas suffisante pour n'obtenir que la réponse du film seul et le substrat en Si est alors visible.

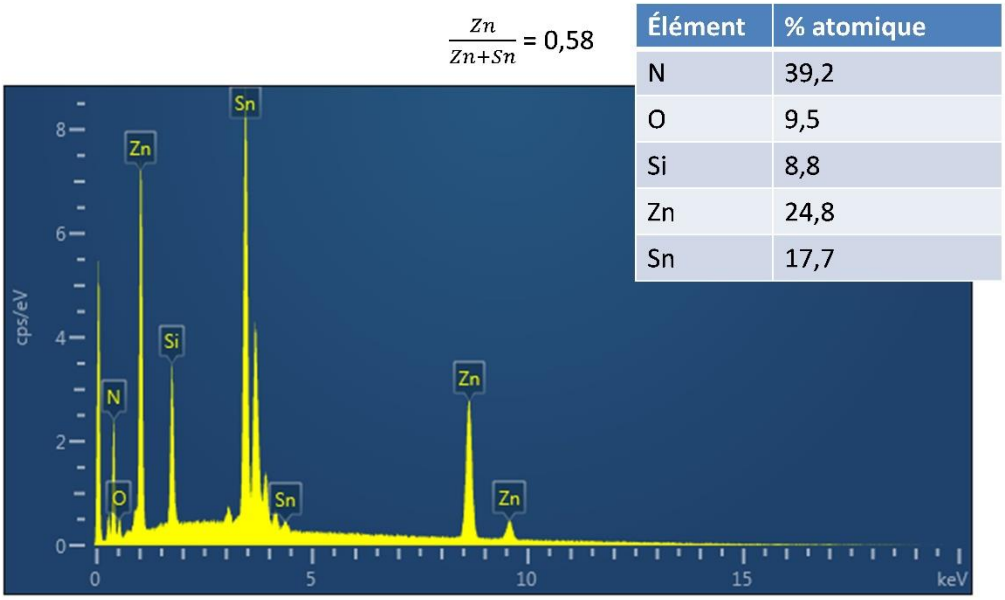


Figure II.9 : Spectre EDS d'un film de $ZnSnN_2$ non stœchiométrique sur substrat de silicium.

II.2.2.1.2 Microsonde de Castaing

La microsonde de Castaing est une méthode plus précise basée sur le même principe physique que l'analyse EDS mais sa différence provient du moyen de mesure de l'énergie des photons X (dans le cas de la microsonde, la longueur d'onde des photons X est mesurée). Cet appareil est un microscope électronique à balayage optimisé pour la WDS (wavelength dispersive X-ray spectroscopy) (figure II.10). La colonne d'une microsonde dispose en plus d'un dispositif de stabilisation de l'intensité du faisceau électronique primaire et d'un microscope optique. La différence majeure est que le détecteur de rayons-X est équipé d'un cristal monochromateur permettant de diffracter et séparer les longueurs d'onde propres aux éléments. Cette méthode permet d'obtenir une meilleure résolution (comparée aux mesures EDS), de l'ordre de quelques dizaines d'électron-volts. Pour ces mesures, nous avons veillé à avoir une épaisseur suffisante

(> 1 µm) afin de ne pas sonder le substrat qui est dans notre cas le silicium. En effet, dans cette technique, la précision est accrue par l'utilisation de standards (de composition parfaitement connue) qui permettent une quantification de la couche mince. Cependant, ces manipulations nécessitent un temps de comptage assez long pour des caractérisations de plusieurs heures.

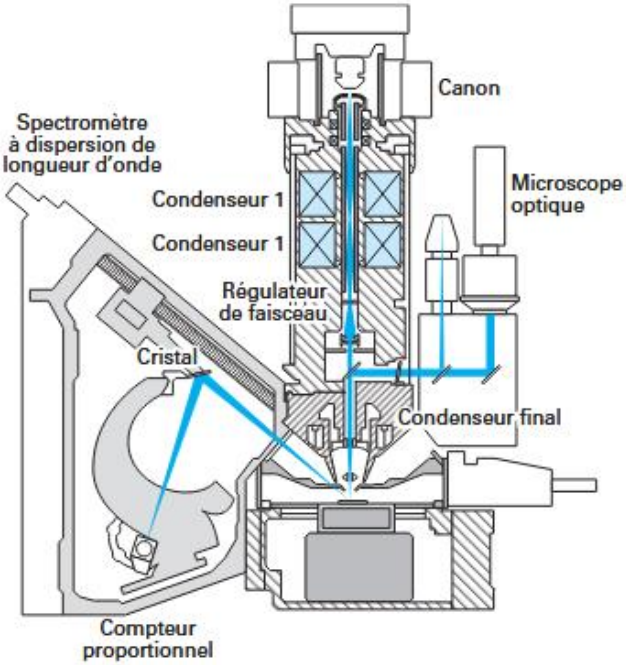


Figure II.10 : Représentation schématique d'un équipement microsonde de Castaing[149]

La composition chimique des échantillons de $ZnSnN_2$ a été déterminée par spectroscopie des rayons X à dispersion de longueur d'onde (WDS) à l'aide d'un instrument JEOL JXA-8530F. Zn, Sn, Fe_4N et MgO ont été utilisés comme standards pour mesurer respectivement les concentrations de Zn, Sn, N et O. Pour chaque échantillon, les compositions chimiques rapportées ont été obtenues en faisant la moyenne sur 100 points différents mesurés sur une surface d'environ 200×200 μm^2. Cette méthode est plus précise pour déterminer la concentration des éléments légers, c'est pour cette raison que la mesure a été réalisée pour l'étude de l'évolution de l'oxygène dans les films de $ZnSnN_2$ (*cf.* paragraphe III.4.1).

II.2.2.1.3 Spectrométrie de masse des ions secondaires

L'analyse ionique par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) est une méthode basée sur le bombardement de l'échantillon par des ions et les particules résultantes sont analysées par un spectromètre de masse. Le bombardement est effectué par des ions lourds (faisceau primaire), dans notre cas le césium (Cs^+), ayant une énergie moyenne comprise entre 1 et 50 keV. L'interaction de ce faisceau incident (figure II.11) avec l'échantillon se traduit par la pulvérisation de la matière sous forme de particules chargées ou non (ions ou particules secondaires). Ces particules ionisées lors de pulvérisation sont filtrées en masse pour remonter à la teneur en

éléments du film. Au fur et à mesure de l'acquisition du profil, la couche mince est « creusée » avec une excellente résolution en profondeur sur des épaisseurs allant de quelques dizaines de nm à quelques dizaines de µm. Les principales performances de cette technique sont la très grande sensibilité pour la quasi-totalité des éléments même pour l'analyse de traces ainsi que la possibilité d'analyser tous les éléments de H à U.

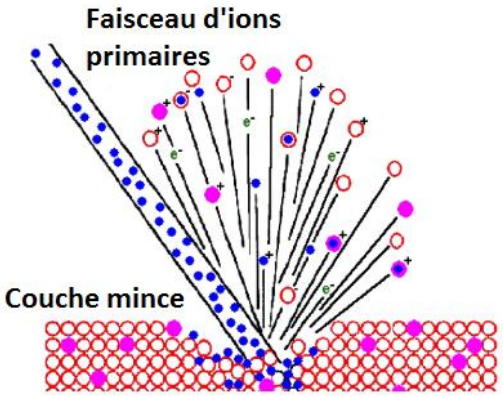


Figure II.11 : Schéma du procédé de pulvérisation en SIMS (image extraite du manuel ITWG-INFL-SIMS-v1_2015-06)

La détermination de profils de concentration des éléments légers comme l'oxygène et l'azote est alors possible, mais ne donne qu'une information qualitative sur la composition (nombre de coups/seconde). En effet, pour obtenir une quantification absolue des éléments du film, il serait nécessaire de travailler avec des références afin de calibrer la machine. L'étude faite durant ces travaux concerne l'évolution et la comparaison de la concentration relative des différents éléments en fonction de la profondeur afin de déceler une inhomogénéité. Le spectromètre utilisé permet d'obtenir deux profils différents : soit les ions métalliques formés, soit les ions recombinés en surface avec le césium ($MeCs^+$) sont quantifiés. Dans notre cas, les profils sont normés au césium afin de s'affranchir le plus possible des effets de matrice. L'appareil utilisé est un IMS 7F CAMECA avec une limite de détection de l'ordre du ppm, une excellente répétabilité des mesures et une possibilité d'analyser les matériaux isolants. L'instrument a été configuré pour avoir une énergie d'ions primaires Cs^+ de 3 keV, une énergie d'ions secondaires de 2 keV, une intensité de faisceau primaire de 20 nA, une taille de trame de 150 µm et une zone analysée de 63 μm^2.

II.2.2.1.4 Analyse de l'environnement chimique de Sn par spectrométrie Mössbauer

La spectrométrie Mössbauer est une méthode non destructive basée sur la résonance nucléaire permettant d'étudier les états de valence des atomes, leurs liaisons chimiques ainsi que leurs coordinences au sein du cristal. Cette technique est largement utilisée pour l'étude des matériaux à base de fer. Cependant, les atomes possédant un isotope radioactif actif en Mössbauer comme par exemple l'étain peuvent aussi être étudiés. Dans notre cas, cette méthode apporte donc des

informations sur l'environnement chimique de l'étain dans les systèmes $ZnSnN_2$ et $MgSnN_2$. Le principe de la mesure repose sur l'absorption de rayons gamma par les noyaux atomiques. Les noyaux atomiques en émettant des photons gamma ont un certain recul. Or, dans un solide, les noyaux ne sont pas libres et peu mobiles dans le réseau cristallin. L'énergie de recul perdue lors de l'absorption ou l'émission d'un photon gamma est un multiple de l'énergie d'un mode de vibration du réseau cristallin et peut être nulle. Cette absorption ou émission se fait alors sans recul de photons par le noyau. Cela signifie qu'un photon gamma émis par un noyau peut être absorbé de façon résonante par un échantillon contenant le même isotope.

Les niveaux d'énergie nucléaire du noyau dépendent des champs électriques et magnétiques créés par son environnement (voir figure II.12). Ces interactions dites hyperfines sont de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-8} eV et sont observables par spectrométrie Mössbauer. Elles sont décrites grâce aux paramètres suivants :

- Le déplacement isomérique ou déplacement chimique (δ en mm / s) qui reflète l'état d'oxydation de l'atome, son état de spin nucléaire, sa coordination, sa liaison chimique et la nature des ligands environnants. Ce décalage d'énergie est dû à l'interaction électrostatique entre le noyau et la densité électronique.
- Le couplage quadrupolaire (Δ en mm / s) qui reflète l'asymétrie des charges environnantes. Ce couplage augmente l'énergie qui peut conduire à une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie du noyau, caractéristique de la présence d'un doublet dans le spectre Mössbauer.
- La structure hyperfine (ou effet Zeeman, B_{hyp} en T) qui résulte de la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie du noyau sous l'effet d'un champ magnétique environnant.

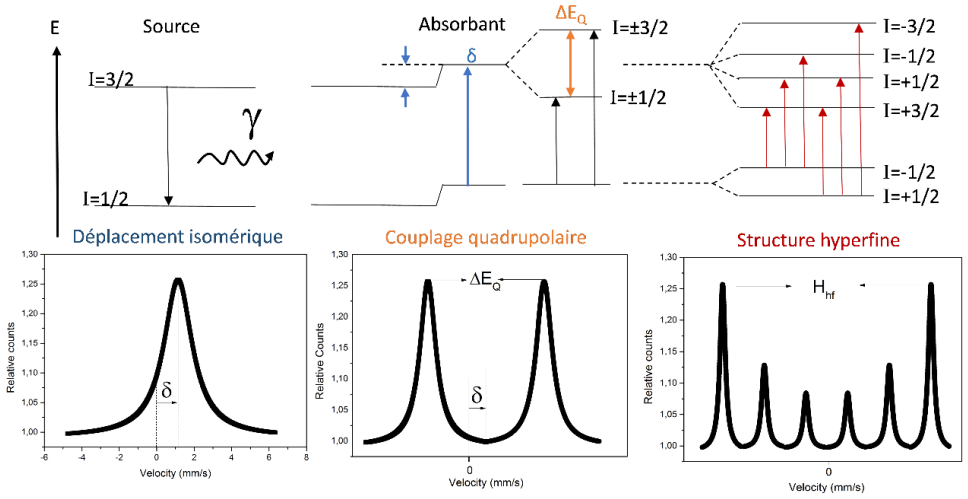


Figure II.12 : Déplacement chimique, couplage quadripolaire et structure hyperfine des niveaux d'énergie d'un noyau atomique ayant des spins nucléaires 1/2 et 3/2 , avec les spectres Mössbauer correspondants.

Pour réaliser les spectres, l'instrument de mesure a besoin d'une source radioactive émettant un rayonnement et une chaîne de détection. La source est fixée directement sur la tige d'un vibreur (accélération constante) ce qui permet d'établir la résonance de l'ensemble des transitions hyperfines par effet Doppler. Dans ce travail, des spectres de spectrométrie Mössbauer d'électrons de conversion (CEMS) de ^{119}Sn ont été enregistrés par un spectromètre Mössbauer conventionnel (*Wissel*), à température ambiante dans le cas de $MgSnN_2$ et à basse température (4K) pour les mesures sur le $ZnSnN_2$, avec un compteur proportionnel à gaz en écoulement (96% He, 4% CH_4) (*Rikon-5*). L'échelle de vitesse a été calibrée avec une source de $^{57}CoRh$ et une feuille de fer métallique. L'évaluation des spectres Mössbauer a été effectuée par ajustement des courbes en utilisant le programme *Winnormos* (*Wissel*) et la méthode des moindres carrés. L'erreur sur tous les spectres Mössbauer de ^{119}Sn est de +/- 0.1mm s^{-1}.

II.2.2.2 *Étude structurale et microstructurale*

II.2.2.2.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est l'un des outils de caractérisation les plus répandus et les plus importants en science des matériaux. Elle est basée sur l'interaction entre les rayons X monochromatiques et la surface d'un échantillon de matériau afin d'en déterminer les caractéristiques structurales. Lorsqu'un faisceau incident de rayons X interagit avec un solide cristallin, il est diffusé par les atomes qui le forment. Les ondes de diffusion qui en résultent, peuvent produire une interférence constructive ou destructive, créant ainsi un diagramme de diffraction. L'interférence constructive des faisceaux de rayons X diffractés se produit lorsque la loi de Bragg est satisfaite (figure II.13c)[150] :

$$2\, d_{hkl}\, sin\theta = n\, \lambda \qquad (II.3)$$

d_{hkl} est la distance inter-réticulaire entre les plans cristallographiques d'indices de Miller h, k et l, θ est l'angle d'incidence, λ est la longueur d'onde du rayonnement incident et n est un nombre entier qui détermine l'ordre de diffraction.

Différentes configurations géométriques peuvent être utilisées pour obtenir les diffractogrammes des rayons X. Les mesures sont faites avec un diffractomètre *D8 Advance* de *Bruker* en configuration Bragg-Brentano (géométrie θ - 2θ, voir figure II.13a). Dans cette géométrie la source de rayons X est fixe alors que l'échantillon et le détecteur ont un mouvement de rotation d'angle θ et 2θ respectivement. De plus, ce diffractomètre est équipé d'un monochromateur qui permet de discriminer la raie d'émission $K_{\alpha 1}$ du cuivre (λ = 1,54056 Å) et de focaliser le faisceau au niveau du détecteur. De cette façon, seuls les pics de diffraction correspondant aux plans cristallographiques parallèles à la surface de l'échantillon sont observés.

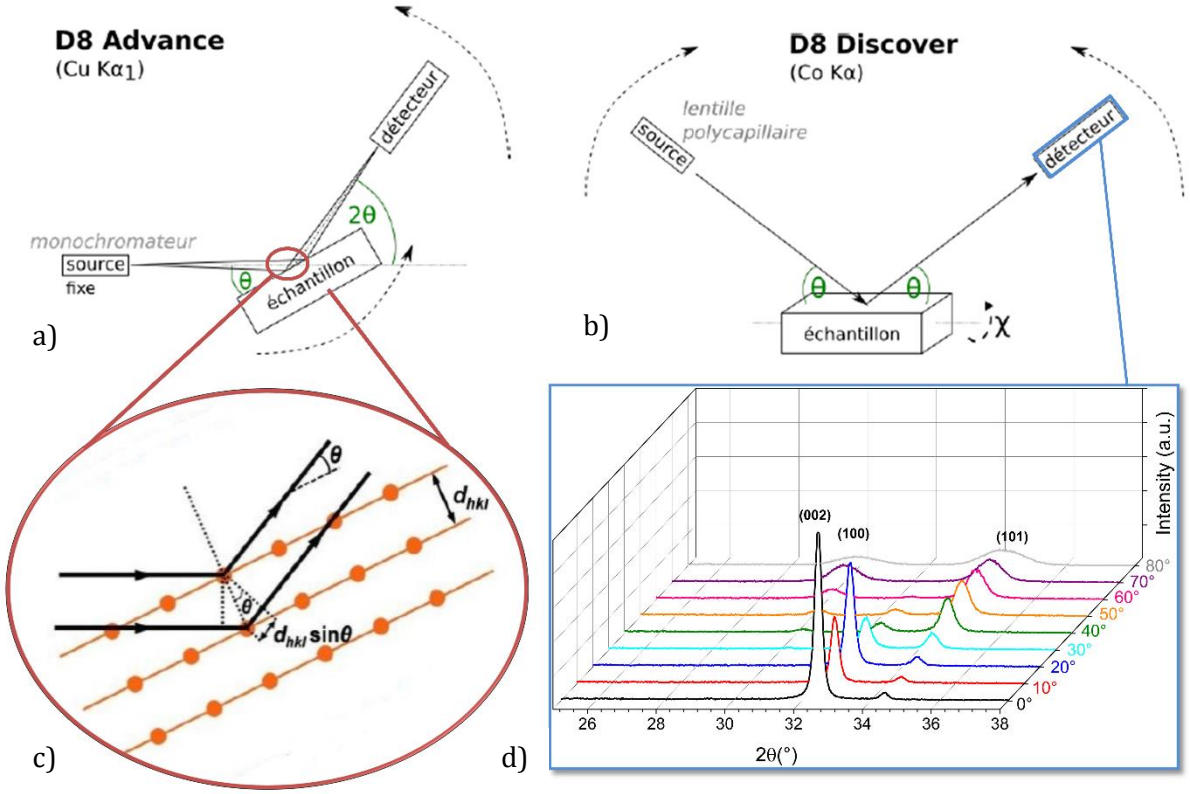


Figure II.13 : a)Configuration du D8 Advance. b) Configuration du D8 Discover, avec représentation de l'angle χ qui varie lors d'une analyse de détexturation. c) Représentation schématique de la loi de Bragg. d) Diffractogramme d'un échantillon $ZnSnN_2$ détexturé sur un substrat de verre.

Un second diffractomètre, permettant de visualiser les différentes orientations (textures) du matériau, permet de faire des mesures de détexturation (figure II.13d). Ce diffractomètre est le D8 Discover de Bruker dans la géométrie $\theta - \theta$ en configuration rasante avec la raie d'émission K_α du cobalt (λ = 1,79026 Å). L'inclinaison de l'échantillon varie selon l'angle χ, et un diffractogramme est acquis pour chaque valeur de χ permettant d'observer des orientations qui ne seraient pas parallèles à la surface de l'échantillon. La source constituée d'une lentille polycapillaire permet d'obtenir un faisceau parallèle qui se trouve à une amplitude angulaire de θ par rapport à l'échantillon tout comme le détecteur (figure II.13b).

Pour les deux types de diffractomètres, l'analyse des données a été faite sur le logiciel *Bruker Eva* à partir de base de données permettant d'indexer les pics. Après l'acquisition des diffractogrammes, trois composantes principales décrivent les pics : la position permettant d'identifier les phases cristallines ou mesurer les contraintes d'un film (par l'étude du décalage des films), l'intensité pour déceler par exemple une orientation préférentielle et la forme des pics pour évaluer la taille des cristallites (fonction de la largeur à mi-hauteur de chaque pic)[151–153]. Cette dernière caractéristique a été largement étudiée dans la suite des travaux.

La taille des cristallites D (mesurée dans la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon dans le cas d'une configuration Bragg-Brentano) peut être estimée à l'aide de la formule de Scherrer[153]:

$$D = \frac{K\,\lambda}{\beta\,\cos\theta} \qquad (II.4)$$

où λ est la longueur d'onde du rayonnement, θ est l'angle de Bragg, β est l'élargissement (en radian) du pic de diffraction mesuré ici comme la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) et K est la constante de Scherrer. La taille des cristallites a été calculée avec une valeur de K égale à 0,9. Une partie de l'élargissement du pic est due à la microdéformation dans l'échantillon. Dans cette thèse, nous obtenons la taille des cristallites en utilisant la formule de Scherrer en considérant que la totalité de l'élargissement du pic est due aux effets de taille, donc les valeurs que nous obtenons ici sont une limite inférieure de la taille réelle des cristallites.

II.2.2.2.2 Microscope électronique à balayage

Une première observation des films est réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB) avec des micrographies de la surface et en section transverse. Cette technique d'analyse repose sur l'interaction d'un faisceau d'électrons balayant la surface et les atomes composant le film. Elle permet l'observation à des grandissements allant d'environ 35 à 100 000, avec une profondeur de champ importante permettant d'observer des échantillons rugueux. Différentes interactions peuvent avoir lieu, donnant des informations différentes sur le matériau (figure II.14):

- Émission d'électrons secondaires : permettant de créer des images caractéristiques de la topographie de surface. L'interaction inélastique des électrons accélérés avec les atomes du film conduit à un transfert d'énergie aux atomes permettant d'éjecter un électron du film. L'énergie de cet électron émis, appelé électron secondaire (SE), est proportionnelle à l'angle d'incidence des électrons envoyés à la surface de l'échantillon.
- Émission d'électrons rétrodiffusés : permettant des images de contraste atomique entre des phases riches en éléments lourds et celles contenant des éléments plus légers. L'interaction élastique de certains électrons avec la matière réémet des électrons avec une direction similaire à celle d'incidence. Cependant, leur énergie est différente selon l'élément avec lequel ils ont interagi ; ils sont appelés électrons rétrodiffusés (BSE).
- Émission de rayons X : permettant la quantification des éléments (comme vu précédemment dans la partie II.2.2.1.1)

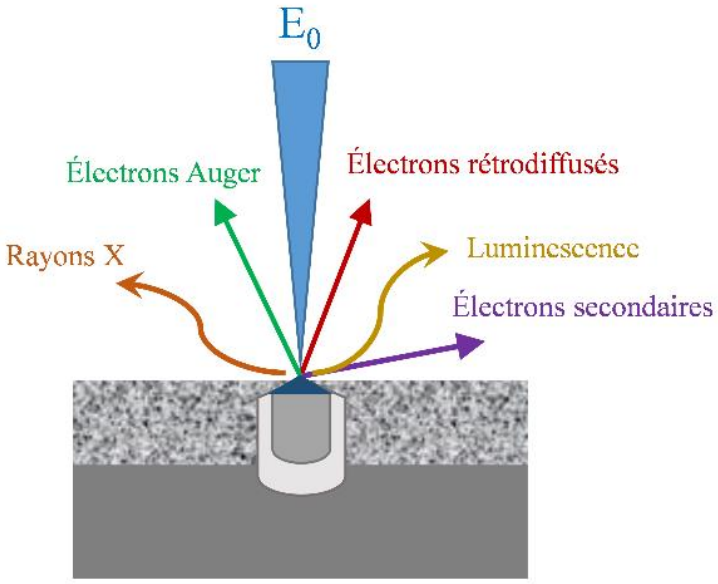


Figure II.14 : Schéma représentant les différentes interactions entre le faisceau d'électrons et le film analysé au MEB.

Le microscope utilisé pour les images de surface et en section transverse est un MEB *Zeiss Gemini 500*. Pour l'observation des échantillons en coupe transverse, les échantillons sont coupés juste avant l'analyse à l'aide d'une pointe diamant afin d'obtenir une surface la plus plane possible.

II.2.2.2.3 Microscope électronique en transmission

Le microscope électronique en transmission (MET) est un outil de caractérisation très puissant grâce à des progrès spectaculaires dans la nature des sources d'électrons et dans la correction des défauts instrumentaux permettant d'atteindre des résolutions spatiales de 1 à 2 Å. La structure des matériaux cristallins peut être visualisée à l'échelle atomique et il est possible de lui coupler des microanalyses chimiques. Un canon produit un faisceau d'électrons accéléré et focalisé par des lentilles électromagnétiques. Ce faisceau est dirigé vers un échantillon d'épaisseur nanométrique, environ 80 nm. Après interaction avec l'échantillon les électrons transmis sont collectés et le signal est amplifié pour construire une image 2D (haute résolution).

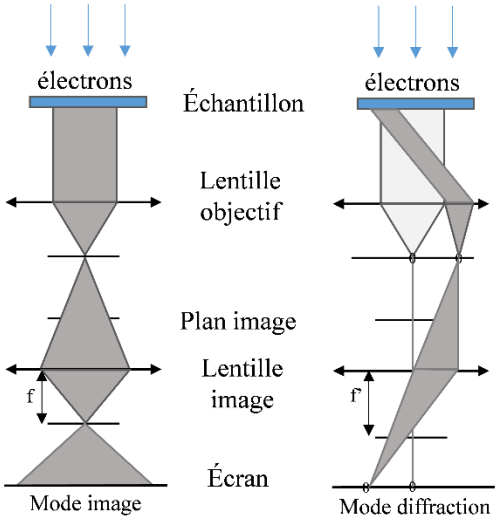


Figure II.15 : Représentation de deux modes de fonctionnement en MET. Dans le mode image, l'image est projetée sur l'écran alors qu'en mode diffraction, c'est la figure de diffraction qui est projetée sur l'écran.

L'objectif étant la pièce maitresse du microscope, elle forme une première image agrandie de l'objet puis le système projecteur comportant plusieurs lentilles (diffraction, intermédiaire et projection finale) donne la micrographie finale de l'échantillon. Les modes diffraction et image sont les deux modes de fonctionnement de base du MET (figure II.15). Selon le mode choisi, soit l'image de l'objet (mode image), soit le cliché de diffraction de l'objet (mode diffraction) est projeté sur l'écran.

En mode image, la lentille intermédiaire est ajustée de manière à ce que son plan objet soit le plan image de l'objectif. En revanche, en mode diffraction, les objectifs sont réglés de telle sorte que l'on se place dans le plan focal du faisceau en ajustant la tension de la lentille magnétique intermédiaire. La figure de diffraction présentant des informations sur la structure cristalline de l'échantillon est projetée sur l'écran. Les monocristaux donnent un motif de taches de diffraction représentant chacune un plan cristallographique spécifique dans l'espace réciproque. Les matériaux amorphes et polycristallins donnent une figure de diffraction composée d'une série d'anneaux (larges et diffus pour les films amorphes). Il est aussi possible d'obtenir ces mêmes informations grâce au traitement par une transformée de Fourier (FFT) d'une micrographie MET haute résolution (HRTEM).

En configuration MET conventionnelle, des images champ clair (BF) sont obtenues grâce à la sélection uniquement du faisceau transmis en ligne droite par l'échantillon (électrons non diffractés). Par conséquent, les zones de l'échantillon se trouvant en position de diffraction apparaissent donc plus sombres. De plus, le contraste dépend du numéro atomique des constituants car la probabilité de subir des chocs augmente avec la masse des atomes. Les éléments lourds et les régions plus épaisses apparaissent plus sombres et inversement, les

éléments légers et les zones plus fines sont plus clairs (le faisceau d'électrons ne subit pas une grande déviation). Dans le cas des images champ sombre (DF), un faisceau diffracté particulier est sélectionné pour former l'image à un angle particulier. Ainsi dans cette configuration, les régions claires correspondent à des éléments lourds, mais aussi à des grains qui sont dans des conditions de diffraction choisies.

Un autre mode d'acquisition, appelé mode balayage STEM (faisceau convergent + balayage), peut permettre de former aussi des images contrastées en champ clair, champ sombre et champ sombre annulaire à grand angle (HAADF). Ce mode est principalement utilisé, dans notre cas, pour réaliser des analyses chimiques.

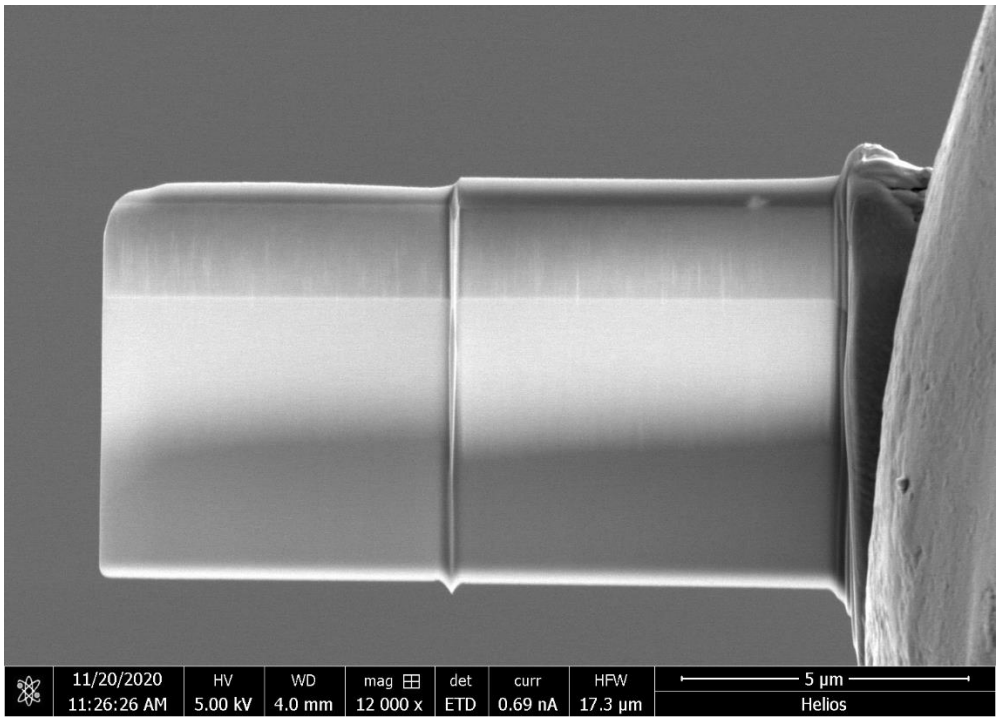


Figure II.16 : Lame de $MgSnN_2$ sur silicium pour observation MET préparée par FIB.

La microstructure est observée sur des lames minces en section transverse préalablement préparées par FIB (Focused Ion Beam); un système *FEI Helios NanoLab 600i* à double faisceau a été utilisé ici. En effet, cet équipement est équipé d'un canon à électrons et d'un canon à ions gallium. Ce second canon émet un faisceau d'ions Ga^+ qui pulvérise les atomes de l'échantillon pour l'amincir (figure II.16). Le canon à électrons, réalisant une fonction de MEB, permet quant à lui de suivre en temps réel l'évolution de cette gravure. La lame est ensuite caractérisée au MET *JEOL ARM 200F Cold FEG* doublement corrigé (résolution 0,19 nm en mode MET et 0,078 nm en mode STEM).

II.2.2.2.4 Microscopie à force atomique

Le microscope à force atomique (AFM) permet de visualiser les changements de topographie de surface des films. Ces mesures déterminent la fonction de distribution de la hauteur de la surface du film et la rugosité, calculée ici comme la moyenne quadratique (RMS) du profil de la surface. En AFM, une pointe effilée (diamètre de la pointe ~10 nm) est balayée sur la surface de l'échantillon (figure II.17a). Les forces interatomiques entre la surface de l'échantillon et la pointe produisent une déviation de l'extrémité libre d'un micro-levier flexible lorsque la topographie à la surface de l'échantillon change, ce qui permet d'obtenir des images topographiques 3D à haute résolution (figure II.17b).

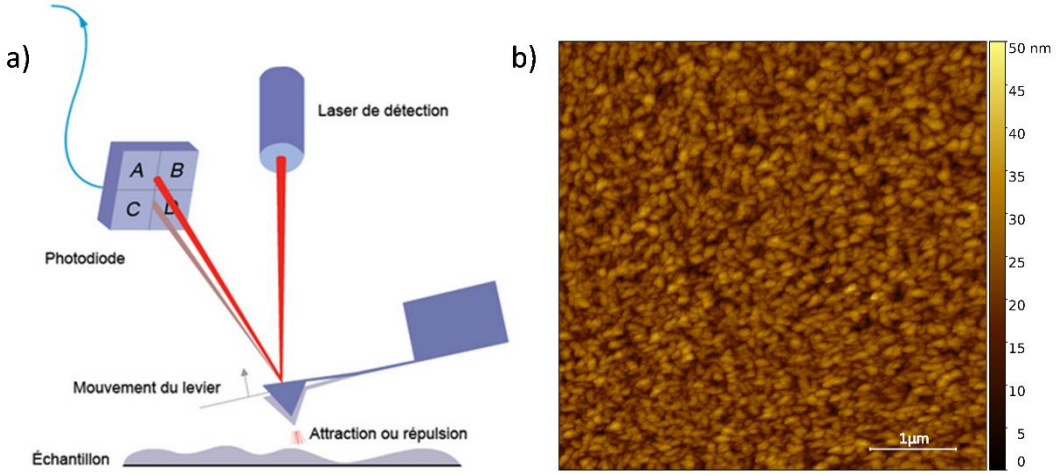


Figure II.17 : (a) Schéma du système d'acquisition AFM (image issue du site internet de JPK Instruments). (b) Image AFM d'un film mince de $ZnSnN_2$.

Dans cette thèse, la topographie des films a été examinée à l'aide d'un microscope à force atomique *Nano-Observer* développé par *CSInstruments* et fonctionnant en mode résonant. Une image AFM d'un film mince de $ZnSnN_2$ est représentée à la figure II.17b. L'image topographique permet de déterminer la rugosité de la surface ainsi que la fonction de distribution de la hauteur du film.

II.2.2.3 *Analyse des propriétés optiques*

II.2.2.3.1 Spectroscopie UV-visible

La détermination des propriétés optiques des films a été réalisée par spectroscopie UV-visible-PIR. Cette technique permet de mesurer la transmittance des échantillons dans la gamme de longueurs d'onde de 250 à 2500 nm. Elle permet ainsi de déterminer le coefficient d'absorption des films et leur énergie de bande interdite optique. Afin de réaliser des mesures correctes, un substrat transparent dans toute la gamme de longueur d'onde doit être utilisé. La silice fondue pour l'étude des échantillons déposés en température et le verre (lame microscope) ont donc été choisis pour leur bonne transparence dans le visible et l'infrarouge. Différentes configurations de mesures sont possibles, dans notre cas nous utilisons un accessoire appelé UMA (universal

measurement accessory) permettant de mesurer la réflectance absolue et la transmittance dans la même séquence de travail avec un angle d'incidence (rotation de l'échantillon) et une position du détecteur choisis. La position de l'échantillon et celle du détecteur par rapport au faisceau lumineux sont les deux coordonnées importantes. L'angle de l'échantillon est défini comme l'angle formé entre la normale à la surface de l'échantillon et le faisceau incident lorsque l'échantillon est monté dans le porte-échantillon. Il généralement compris entre -90° et +90° avec une résolution angulaire de 0,02° (voir figure II.18). La plage angulaire du détecteur est comprise entre 10 et 180° avec la même résolution de 0,02°.

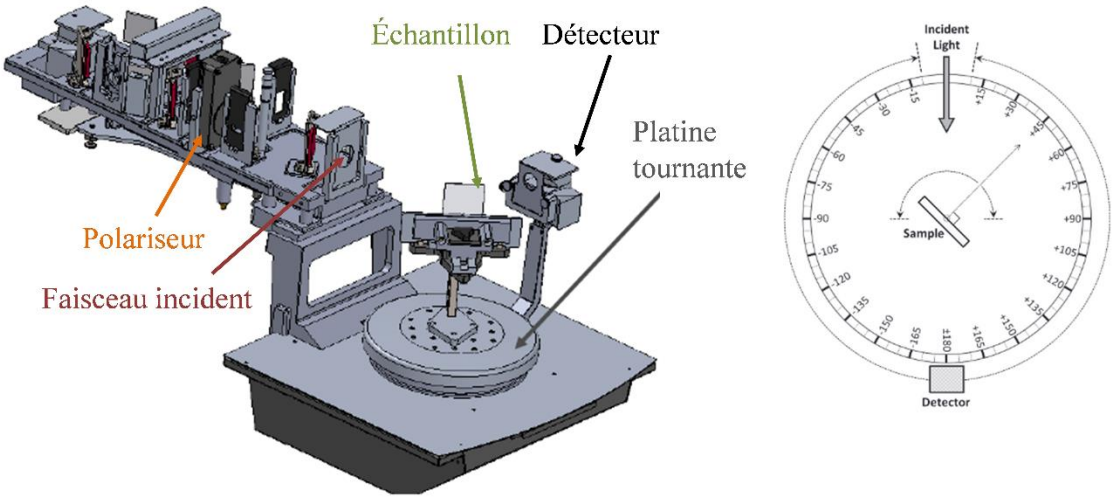


Figure II.18 : Schéma de l'accessoire UMA et amplitudes de rotation (échantillon, détecteur) disponibles. (images issues de la documentation d'Agilent Technologies)

La mesure s'effectue avec au préalable une calibration du spectromètre, la ligne de base est acquise avec un porte-échantillon vide. Puis, la transmittance du substrat T_{sub} est mesurée en plaçant un substrat non revêtu comme échantillon et les mesures suivantes sont effectués dans les mêmes conditions avec les couches minces ($T_{échan}$). Afin d'enlever la contribution du substrat, plusieurs méthodes existent, dans notre cas, il a été choisi d'utiliser l'équation suivante[139]:

$$T_{film} = \frac{T_{échan}}{\sqrt{T_{substrat}}} \qquad (II.5)$$

Le coefficient d'absorption est ensuite calculé suivant la loi de Beer-Lambert avec *d* l'épaisseur du film[154] :

$$\alpha = \frac{1}{d} ln \frac{1}{T_{film}} \qquad (II.6)$$

Le coefficient d'absorption (α) peut ensuite être relié à l'énergie de bande interdite (E_G) d'un matériau semi-conducteur par la relation[155,156]:

$$\alpha = A(h\upsilon - E_G)^r \qquad (II.7)$$

avec A une constante dépendant de l'énergie hv et r dépendant de la nature de la bande interdite[157] :

- r = 1/2 pour une transition autorisée directe
- r = 3/2 pour une transition interdite directe
- r = 2 pour une transition autorisée indirecte
- r = 3 pour une transition interdite indirecte

En traçant par la méthode de Tauc $(hv\alpha)^{1/r}$ en fonction de hv et en extrapolant la partie linéaire de la courbe jusqu'au croisement avec l'axe des abscisses, nous obtenons une valeur du seuil d'absorption et donc de l'énergie de bande interdite. Les trois matériaux étudiés ont des énergies de bandes interdite directes, on considère donc r =1/2 pour la suite des caractérisations optiques.

Les mesures de transmittance ont été effectuées sur un spectromètre *Varian Cary 7000* en configuration UMA.

II.2.2.3.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive basée sur la détection des photons (retro-)diffusés de manière inélastique suite à l'interaction entre un faisceau optique et un matériau[158]. Contrairement à la diffusion Rayleigh, qui est la composante la plus élevée du rayonnement diffusé, dans laquelle la fréquence du photon diffusé est la même que celle du photon incident (diffusion élastique), la diffusion Raman traduit une interaction lumière-matière avec échange d'énergie (diffusion inélastique)[159]. Celle-ci entraîne une modification de l'énergie vibrationnelle ou rotatoire des liaisons qui elle-même entraine un décalage en fréquence du photon diffusé dont l'analyse permet d'identifier les modes de vibrations caractéristiques des liaisons chimiques au sein du matériau (figure II.19).

Grâce à la conservation de l'énergie, il existe deux cas pour la fréquence du photon diffusé: (i) soit sa fréquence est inférieure à la fréquence incidente, ce qui donne lieu aux raies Stokes dans le spectre Raman, (ii) soit sa fréquence est supérieure à la fréquence incidente, ce qui donne lieu à des raies anti-Stokes. Un spectre Raman contient plusieurs bandes, caractéristiques de chaque composé chimique, pouvant permettre de discerner une structure cristalline d'une autre. Cette technique est largement utilisée en complément de la diffraction des rayons X pour la détermination de la structure des films minces[87].

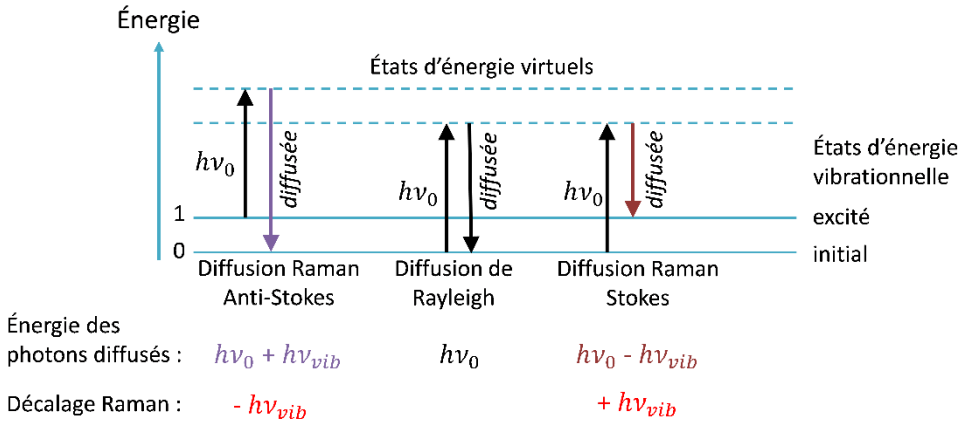


Figure II.19 : Représentation des phénomènes de diffusion élastique (Rayleigh) et inélastique (Raman).

Dans cette thèse, les spectres Raman des échantillons ont été acquis sur un spectromètre *Horiba Jobin-Yvon LabRAM HR800*. Les films ont été excités par un laser Nd : YAG (532 nm) avec une taille de spot d'environ 1,5 µm et une puissance d'environ 10 mW. Le faisceau laser est focalisé sur la surface des échantillons à l'aide d'un microscope optique avec un grossissement de x1000. Chaque spectre a été enregistré avec un temps d'acquisition de 60 secondes.

II.2.2.4 *Analyse des propriétés électriques*

II.2.2.4.1 Mesure par la méthode des quatre pointes

Une méthode rapide et simple permettant de mesurer la résistivité électrique des films est la méthode des quatre pointes. Les pointes sont alignées et espacées d'une distance constante (1 mm, dans notre cas, figure II.20).

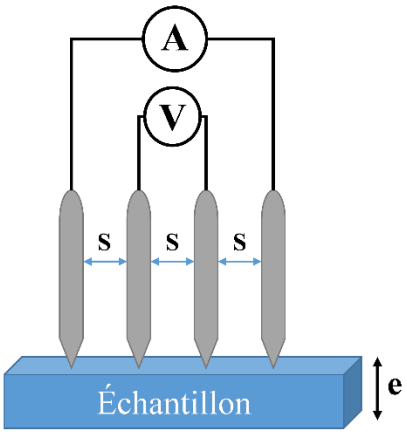


Figure II.20 : Schéma d'une mesure par méthode des quatre pointes

Le courant (I) est envoyé entre les pointes extérieures par un générateur (du nanoampère au milliampère). La tension (ΔV) résultante est mesurée entre les deux pointes centrales. Du fait de la séparation des contacts d'injection de courant et de mesure de tension, la résistance de contact n'intervient pas dans la mesure. Comme l'épaisseur (d) du film est faible par rapport à la distance

inter-pointes et la distance pointe et bord de l'échantillon, la résistivité est calculée par la formule suivante:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \times d \times \frac{\Delta V}{I} \qquad (II.8)$$

Le facteur correctif de la géométrie $^{\pi}/_{ln2}$ permet de considérer le modèle d'une plaque infinie.

II.2.2.4.2 Mesures par effet Hall

La méthode de mesure par effet Hall est très courante pour caractériser les phénomènes de transports de charge dans les semi-conducteurs. Le type de charges majoritaires (trous ou électrons), la résistivité électrique, la concentration des porteurs de charge et leur mobilité peuvent être étudiés. Un courant électrique (I) dirigé selon la direction x (longitudinale) est appliqué, où les porteurs de charge ont une trajectoire majoritairement rectiligne. Lorsqu'un champ magnétique ($\vec{B}$) est appliqué perpendiculairement au déplacement des électrons (selon l'axe z), ceux-ci sont soumis à une force de Lorentz, F_m, qui va déplacer les électrons vers une des faces parallèles au déplacement des porteurs. Ce déséquilibre de charges engendre alors un champ électrique ($\overrightarrow{E_y}$) exerçant une force de Coulomb, F_e, de sens opposé. Un régime stationnaire est atteint lorsque les deux forces s'annulent (figure II.21).

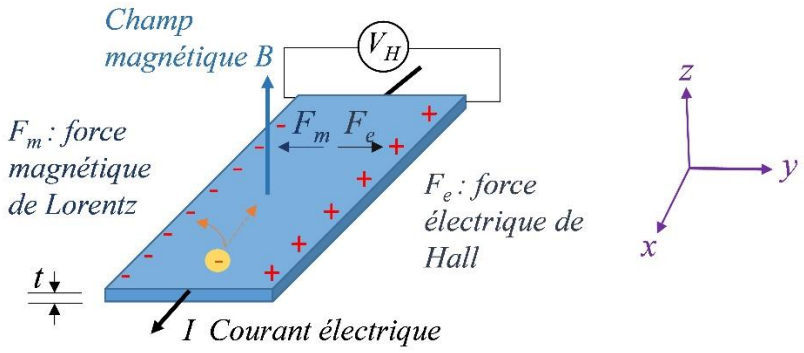


Figure II.21 : Schéma représentant l'évolution des porteurs de charge dans un semi-conducteur lorsqu'il est soumis simultanément à un champ électrique et magnétique : effet Hall.

La tension transversale alors existante est appelée tension de Hall (V_H), elle est déterminée par l'équation suivante :

$$V_H = R_H \frac{I.B}{d} = -\frac{I.B}{n.d.e} \qquad (II.9)$$

avec R_H la constante de Hall, d l'épaisseur du film, e la charge élémentaire et n la densité de porteurs. La polarité de cette tension renseigne sur le type, n ou p, du matériau et la densité de porteurs, n ou p, ainsi que leur mobilité, μ, se calculent avec les équations suivantes (n et μ représentent respectivement les densités et mobilités des électrons ou des trous suivant le signe de la tension de Hall):

$$R_H = -\frac{1}{n.e} \qquad (II.10)$$

$$\sigma = n.e.\mu = -\frac{\mu}{R_H} \qquad (II.11)$$

avec σ la conductivité du matériau. Dans la suite de ce manuscrit, la densité de porteurs, le type de semi-conducteur et la mobilité ont été déduits de mesures de Hall dans la géométrie de van der Pauw sur un équipement *Ecopia HMS-5000* sous un champ magnétique fixe de 0,57 T.

II.3 Modélisation et méthodes de calculs

II.3.1 Réseaux considérés pour des systèmes solides organisés

D'après la littérature, les nitrures de la famille II-IV-N_2 étudiés dans le cadre de cette thèse peuvent cristalliser dans plusieurs structures types. Dans l'objectif de décrire ces structures d'un point de vue théorique, on peut considérer dans un premier temps que ces nitrures forment un cristal parfait, c'est à dire une structure périodiquement régulière dans l'espace. Le motif de base d'une telle structure est constitué d'un nombre fini d'atomes ou de molécules qui est répété indéfiniment dans les trois directions de l'espace par des vecteurs de translation, il est appelé maille élémentaire. Cet élément de volume défini par des vecteurs de base du réseau permet de reconstituer entièrement l'espace par translation du réseau, sans donner lieu à des recouvrements ou à des espaces vacants. Il représente la plus petite entité nécessaire pour construire tout le cristal, il est représenté par un parallélépipède défini par trois vecteurs $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$. Il existe donc un vecteur de translation $\vec{\tau}$ du réseau qui est une combinaison linéaire des vecteurs de base où u, v et w sont des nombres entiers :

$$\vec{\tau} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \qquad (II.12)$$

Ainsi des nœuds sont définis par les extrémités de tous les vecteurs du réseau et sont des points virtuels qui décrivent le réseau cristallin. Tous ces outils géométriques et mathématiques définissent le réseau direct.

Un autre réseau appelé réseau réciproque permet la simplification des calculs notamment pour l'évaluation de la structure électronique et de toutes les propriétés qui en découlent. Une nouvelle base de trois vecteurs notés $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ tel que :

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{V_{cell}} \; ; \; \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{V_{cell}} \; ; \; \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{V_{cell}} \qquad (II.13)$$

avec V_{cell} le volume de la maille élémentaire. Ce volume permet de définir les fonctions de Bloch nécessaires pour déterminer les propriétés électroniques du fait des contraintes dues à la symétrie du cristal dans l'espace[160].

II.3.2 Les méthodes de calculs

Dans ce travail, différentes méthodes de calcul quantique ont été utilisées pour permettre une modélisation complète de semi-conducteur pour des utilisations photovoltaïques. L'objectif des recherches dans le domaine de la chimie quantique est de résoudre l'équation de Schrödinger[161] :

$$\hat{H}\psi = E\psi \qquad (II.14)$$

$\hat{H}$ est l'opérateur hamiltonien, Ψ correspond à la fonction d'onde d'un système polyélectronique et E l'énergie associée à celui-ci. Cette équation est le plus souvent résolue en prenant en compte l'approximation de Born-Oppenheimer qui étudie les électrons dans un champ de noyaux fixes[162]. Ainsi l'hamiltonien, dans un système de N noyaux et n électrons, s'exprime par la formule :

$$\hat{H} = \sum_{u=1}^{n} \widehat{h^0}(u) + \underbrace{\sum_{u=1}^{n}\sum_{v>u}^{n} \frac{1}{r_{uv}}}_{\text{a}} \quad \text{avec} \quad \widehat{h^0}(u) = \underbrace{-\frac{1}{2}\Delta_u}_{\text{b}} \underbrace{- \sum_{A=1}^{N} \frac{Z_A}{r_{Au}}}_{\text{c}} \qquad (II.15)$$

a = terme biélectrique qui correspond à la répulsion électrostatique entre électrons

b = énergie cinétique de l'électron u

c = énergie potentielle d'attraction de l'électron u par les noyaux.

C'est donc le terme biélectronique qui rend impossible la résolution analytique de l'équation. Des méthodes simplificatrices ont été développées en quantique pour décrire les systèmes à partir de l'approximation des électrons indépendants. L'hamiltonien total est exprimé par une somme d'hamiltoniens mono-électroniques $\hat{h}(u)$ dont l'orbitale moléculaire est notée :

$$\varphi_i(u) : \hat{h}(u)\varphi_i(u) = \varepsilon_i\varphi_i(u) \qquad (II.16)$$

II.3.2.1 *La méthode de Hartree*

D.R. Hartree propose en 1928 l'une des méthodes les plus simples pour résoudre l'équation de Schrödinger en supposant que chaque électron i du système est représenté par une fonction d'onde mono-électronique ne dépendant que de la coordonnée r de l'électron : c'est l'approximation des électrons indépendants[163]. La fonction d'onde totale est le produit des fonctions d'ondes mono-électroniques : $\psi_k(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\dots\psi_N(r_N)$ $(II.17)$

L'énergie du système est minimisée en prenant en compte des orbitales normalisées $\psi_i(r)$. Un système d'équations mono-électroniques est obtenu :

$$\left\{-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{ext}(r) + V_i^H(r)\right\}\psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r) \qquad (II.18)$$

Nous retrouvons l'opérateur d'énergie cinétique du système des électrons $-\frac{1}{2}\nabla_i^2$, l'opérateur d'interaction électron-noyaux $V_{ext}(r)$, ε_i qui prend en compte la normalisation des orbitales et s'assimile aux énergies des électrons dans celles-ci, et $V_i^H(r)$ le potentiel de Hartree de la forme :

$$V_i^H(r) = \sum_{j\neq i}^{N} \int \frac{|\psi_i(r_j)|^2}{|r_i r_j|} dr_j \qquad (II.19)$$

La résolution du problème passe par un processus itératif appelé méthode SCF (Self Consistent Field) ou encore méthode du champ auto-cohérent. Un ensemble arbitraire de fonctions $\psi_i(r)$ orthogonales est considéré, puis les potentiels d'Hartree sont définis avant de calculer les équations mono-électroniques. Un second cycle est ensuite entrepris avec un nouveau jeu de fonctions $\psi_i(r)$. L'itération est finie lorsque la différence d'énergie entre deux cycles est inférieure au critère de convergence choisi au départ. Si l'on simplifie l'équation en prenant *j=i*, un seul potentiel par cycle SCF est défini et les électrons interagissent avec leur propre contribution.

Par conséquent, les électrons i pris séparément interagissent avec le potentiel coulombien $V_i^H(r)$ qui n'est qu'une moyenne des contributions des *N-1* autres électrons du système, on parle alors d'approximation du champ moyen.

II.3.2.2 *La méthode de Hartree-Fock*

La précédente méthode permet de définir la fonction d'onde totale d'un système de façon précise, cependant, le principe de Pauli n'est pas pris en compte dans l'approximation. Ce dernier démontre que deux électrons ne peuvent se trouver dans le même état quantique et donc que deux électrons dans le même état ne peuvent occuper le même espace[164].

Dans la méthode de Hartree, l'énergie potentielle d'interaction électron-électron est surestimée. Ainsi pour rectifier le modèle, Slater et Fock ont mis au point un déterminant permettant le produit antisymétrique des spins-orbitales[165,166] :

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) & \dots & \psi_N(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \psi_2(r_2) & \dots & \psi_N(r_2) \\ \psi_1(r_N) & \psi_2(r_N) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \qquad (II.20)$$

La nouvelle description de la fonction d'onde est réinjectée dans l'équation de la minimisation d'énergie donnant les équations mono-électroniques de Hartree-Fock :

$$\left\{-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{ext}(r) + V_i^H(r)\right\}\psi_i(r) - \sum_{j\neq i}\int \frac{\psi_j^*(r_j)P_{i,j}(\psi_i(r_i),\psi_j(r_j))}{|r_i - r_j|}dr_j = \varepsilon_i\psi_i(r) \qquad (II.21)$$

Dans cette expression, l'opérateur de Hartree est corrigé par l'opérateur d'échange qui est le dernier terme de la partie gauche de l'équation. Il permet de rétablir la stabilisation de l'énergie du fait que deux électrons ne peuvent se trouver dans la même case quantique. Ces équations sont résolues par la même méthode de champ auto-cohérent. De plus, la simplification *i=j* n'a, dans ce cas, pas de répercussion car il n'y a pas de « *self-interaction* » des électrons. Enfin, les autres approches de résolution de l'équation de Schrödinger sont basées sur les mêmes concepts et problématiques. La prochaine méthode, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) détaillée ci-dessous, est la plus utilisée dans les calculs quantiques en raison de son application possible dans des systèmes variés à différentes échelles.

II.3.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur la théorie de l'état fondamental. En effet, elle permet la détermination de l'état fondamental d'un système électronique non dégénéré par le calcul de sa densité électronique *ρ(r)*. Les trois chercheurs à l'origine de cette théorie (P. Hohenberg, W. Kohn et L.J. Sham) ont permis la simplification de systèmes complexes et l'étude des énergies électroniques[167,168]. Si l'on considère un système à *N* électrons, *ρ(r)* ne dépend que des trois variables spatiales et la fonction d'onde ψ n'est pas exprimée. Cela évite ainsi l'approximation des électrons indépendants. Cette méthode ne néglige pas la corrélation entre les électrons et permet donc une description fidèle et quantitative des systèmes à faible coût de calcul.

II.3.3.1 *La première approche de Hohenberg et Kohn*

La première formulation par densité électronique est exposée dans les travaux de L.H. Thomas et E. Fermi publiés en 1927 de [169,170]. Les approximations sont telles que la description faite de l'énergie cinétique ne permet pas l'étude des systèmes quantiques quantitatifs. C'est dans les travaux de P. Hohenberg et W. Kohn publiés en 1964 qu'une formulation de la DFT est élaborée[167]. Le potentiel extérieur $V_{ext}(r)$ est donné seulement par l'expression de la densité électronique dans l'état fondamental. *ρ(r)* permet de résoudre l'équation de Schrödinger en définissant l'hamiltonien du système et sa fonction d'onde. L'énergie totale du système se décompose ainsi et est une fonctionnelle de la densité :

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \rho(r)_{ee}[\rho(r)] + \int \rho(r)V_{ext}(r)dr = F[\rho(r)] + \int \rho(r)V_{ext}(r)dr \qquad (II.22)$$

où $F[\rho(r)]$ est une somme de l'énergie cinétique $T[\rho(r)]$ et de l'énergie d'interaction électron-électron $\rho(r)_{ee}[\rho(r)]$. De plus, la densité électronique au niveau de l'état fondamental non dégénéré correspond à la borne supérieure de l'énergie exacte du système.

II.3.3.2 *Une seconde formulation de Kohn-Sham*

Si l'on considère un système de particules en interaction, l'expression de *F[ρ(r)]* est compliquée à déterminer. C'est donc pour cette raison que les travaux de Kohn et Sham ont permis d'étudier les particules indépendamment les unes des autres lorsqu'elles sont soumises à un potentiel local noté V_{KS}[168]. Elles ont alors la même densité électronique que celle de l'état fondamental. Dans ce système, la fonction d'onde est un déterminant de Slater mono-électronique, $\psi_i(r)$, appelé orbitales de Kohn-Sham. La densité électronique s'exprime par la relation :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N} |\psi i(r)|^2 \qquad (II.23)$$

La nouvelle fonctionnelle s'écrit :

$$F_{xc}[\rho(r)] = T^S[\rho(r)] + \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}[\rho(r)] \qquad (II.24)$$

avec $T^S[\rho(r)]$, l'énergie cinétique, le second terme de la partie droite, l'énergie d'interaction coulombienne de $\rho(r)$ et E_{xc}, la fonctionnelle d'échange de corrélation s'exprimant par :

$$E_{xc}[\rho(r)] = T[\rho(r)] - T^S[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] - \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' \qquad (II.25)$$

Cette dernière fonctionnelle regroupe toutes les contributions énergétiques d'échange et de corrélation et la différence d'énergie cinétique entre le système réel et le fictif choisi pour l'étude. D'autres équations de Kohn Sham permettent de minimiser l'énergie du système en conservant le nombre total de particules et la résolution de celle-ci se fait par diagonalisation ou de manière itérative.

Cependant, le modèle a des limites car il est difficile de déterminer avec exactitude l'expression de $E_{xc}[\rho(r)]$. C'est ainsi que différentes approximations (appelées fonctionnelles) ont été développées pour corriger le modèle, elles se regroupent en trois grands types :

- Les fonctionnelles *LDA* qui sont basées sur l'approximation locale de la densité. Cette première approximation de l'énergie d'échange et de corrélation se base sur le modèle de gaz homogène d'électrons. Elle permet d'exprimer $E_{xc}[\rho(r)]$ en chaque point de l'espace à condition que $\rho(r)$ soit connu. Cette approximation est dite locale mais elle ne peut contribuer à une correction fiable puisque la valeur de l'énergie en un point dépend de la valeur de $\rho(r)$ dans tout l'espace[168,171–173].
- Les fonctionnelles *GGA* qui sont basées sur l'approximation du gradient généralisé. Pour permettre une approximation plus fiable de l'énergie, un gradient de densité électronique $\nabla\rho(r)$

est ajouté à l'expression de l'énergie d'échange. Parmi ces fonctionnelles GGA, on s'intéressera en particulier à la fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) qui sera utilisée tout au long de l'étude pour l'optimisation des mailles[174].

- Les fonctionnelles hybrides qui viennent corriger une mauvaise modélisation de la largeur de bande interdite du fait de la prise en compte du phénomène de *self-interaction*. Dans la suite de l'étude, nous travaillerons avec une fonctionnelle proposée par Becke et Johnson (BJ), basée sur la méthode des potentiels effectifs optimisés (OEP), permettant une meilleure description de la bande interdite[175,176]. Elle prend en compte la densité locale de la fonctionnelle PBE mais aussi le potentiel d'échange donnant une approximation fidèle de la forme des OEP (optimized effective potential) atomiques. Une modification du potentiel d'échange BJ par Tran et Blaha (mBJ) donne des largeurs de bande similaires à des modèles hybrides plus chers et complexes comme la méthode GW[177].

II.3.4 Une approche différente : LAPW (linearized augmented plane wave)

Comme vu précédemment, différentes méthodes de calcul existent pour résoudre les équations de la DFT. Elles diffèrent par le choix de la fonction d'onde de base et la forme du potentiel utilisé. Cette méthode LAPW (ondes planes augmentées linéarisées) est une des méthodes les plus précises pour la modélisation de calculs électroniques. Ici, aucune hypothèse particulière n'est formulée pour le choix du potentiel, il s'agit d'une extension de la méthode des ondes planes augmentées (APW) développée par Slater qui a donné lieu à l'équation de Kohn et Sham.

Cette méthode divise l'espace en un réseau de sphères (S_α) centrées autour des sites atomiques α (zone I : sphère sans chevauchement) et d'une partie en dehors des sphères (région dite interstitielle) notée II. Les fonctions d'onde dans le cristal sont donc différentes selon la zone considérée (Figure II.22)[178]. Dans l'espace I, le potentiel cristallin est une moyenne sphérique périodique *V(r)* (approximation muffin-tin (MT)) correspondant à des solutions radiales multipliées par des harmoniques sphériques. Alors que dans l'espace II, les électrons peuvent être représentés par un ensemble d'ondes planes puisqu' ils sont délocalisés, le potentiel est supposé constant à sa valeur moyenne V_0 (zéro muffin-tin).

La méthode LAPW permet de s'affranchir du problème de discontinuité à la surface de la sphère MT grâce aux fonctions radiales développées dans une grande région d'énergie pour obtenir des énergies de bande plus précises.

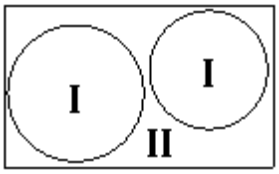


Figure II.22 : Décomposition de la maille élémentaire en sphères atomiques MT (I) et région interstitielle (II)

Ce sont donc les fonctions LAPW directement implantées dans le programme Wien2k qui seront utilisées pour l'étude des structures électroniques[179].

II.3.5 L'équation de Boltzmann

La théorie de la conductivité électrique dans les métaux, donnée par Drude au XX^{ème} siècle, repose sur le transfert d'électrons. Elle s'apparente à la théorie cinétique des gaz en considérant le matériau comme un gaz d'électrons. Dans ce cas, la théorie implique que les molécules d'un gaz se déplacent en ligne droite jusqu'à leur collision en négligeant toute interaction avec leur environnement. Durant un intervalle de temps *dt*, elle définit la probabilité qu'un électron collisionne par dt/τ où τ est alors le taux de relaxation. En d'autres termes, elle caractérise le temps moyen entre deux collisions. Le modèle de Drude stipule que la conductivité est proportionnelle à τ. Ce modèle a su aussi démontrer que le rapport entre les conductivités thermique et électrique est proportionnel à la température et au nombre de Lorentz (une constante identique dans tous les métaux).

Le modèle semi-classique de la théorie quantique de Bloch peut prédire la position et le vecteur d'onde de chaque électron tant qu'il n'y a pas de collision, lorsqu'il est soumis à un champ électrique et magnétique. Il en résulte une expression de la vitesse moyenne d'un électron dans une bande ψ_{nk} :

$$v_n(k) = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial \varepsilon_n(k)}{\partial k} \qquad (II.26)$$

Les formes des fonctions $\varepsilon_n(k)$ permettent de déterminer la structure de bande et d'évaluer les propriétés de transport dans le métal. Les bandes partiellement remplies contribuent à la densité de courant et donc participent à la conductivité électrique puisque la densité de courant électrique s'écrit :

$$j_i = \sigma_{ij}E_j + \sigma_{ijk}E_jB_k + \nu_{ij}\nabla_j T \qquad (II.27)$$

Par cette équation de transport de Boltzmann, il en découle les coefficients de transport pour le temps de relaxation, la densité d'états ou encore l'énergie de Fermi à partir des tenseurs de conductivité. Ces tenseurs dépendent de la température et du potentiel chimique qui indique le nombre de porteurs de charge autour du niveau de Fermi.

II.3.6 Densité d'états et fonctions de Bloch

Il est possible de calculer la répartition des états disponibles pour les électrons dans la bande de valence et des trous dans la bande de conduction. La densité d'états (DOS) correspond au nombre d'états différents d'un niveau d'énergie que peuvent occuper les porteurs. Elle rend compte de la contribution orbitélaire totale du composé. De nombreuses propriétés dépendent de cette représentation comme la chaleur spécifique ou encore les phénomènes de transport dans les conducteurs solides.

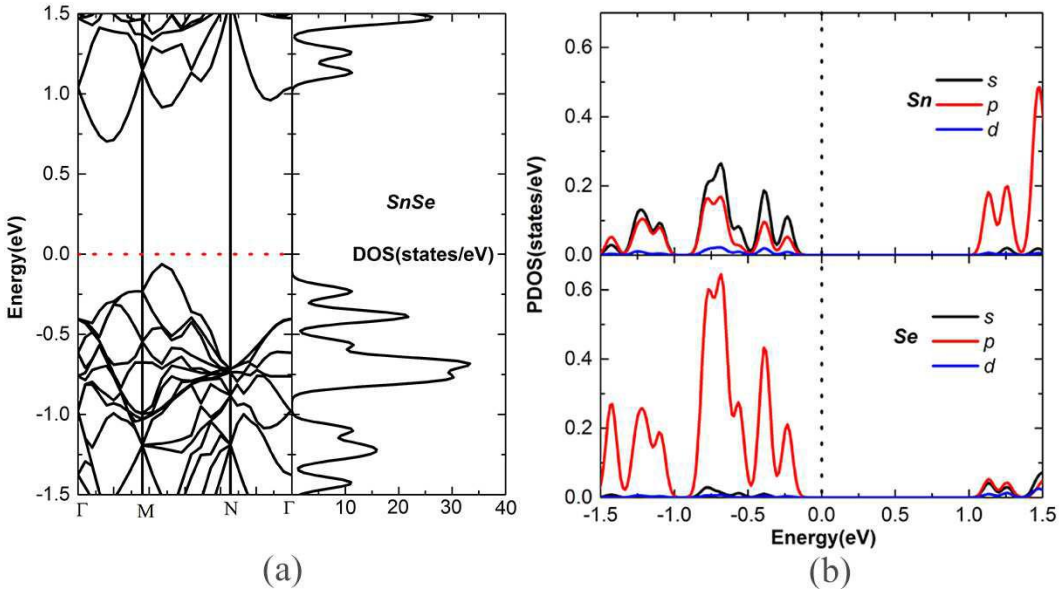


Figure II.23 : a) Structure de bande électronique du composé SnSe et la densité d'états correspondante, b) PDOS d'une monocouche de SnSe[180].

Les calculs de DOS permettent de déterminer la répartition générale des porteurs en fonction de l'énergie et peuvent également déterminer l'écart entre les bandes d'énergie (la bande de valence et la bande de conduction) dans les semi-conducteurs (figure II.23a). Une densité d'état partielle appelé PDOS montre la contribution de chaque orbitale de chaque atome et l'on peut donc définir la contribution de celle-ci dans les liaisons du cristal (figure II.23b).

Lorsque l'on travaille dans un système à trois dimensions, ce sont les trois vecteurs de base de la maille sont les 3 vecteurs de translation qui définissent la périodicité. On considère la densité électronique $\rho(\vec{r})$ invariante par translation $\hat{T}_R$:

$$\rho(\vec{r}) = \phi^*(\vec{r})\phi(\vec{r}) \text{ et donc par translation } \hat{T}_R\rho(\vec{r}) = \rho\left(\vec{r} + \vec{R}\right) = \rho(\vec{r}) \qquad (II.28)$$

Le modèle permettant de déterminer la densité d'état d'un composé est l'utilisation du théorème de Bloch. La probabilité de trouver un électron est donnée par :

$$\phi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}.\vec{R}}\phi(\vec{r}) \qquad (II.29)$$

$\vec{k}$ est le vecteur d'onde qui prend un nombre fini de valeurs dans le réseau réciproque. Pour ce calcul de densité d'états, on se restreint à la première zone de Brillouin c'est-à-dire pour des vecteurs d'onde compris entre $-\pi/a < k < \pi/a$. Cette zone correspond à la partie irréductible de la zone de Brillouin et qui représente l'ensemble du réseau réciproque. C'est le volume le plus petit compris entre les plans médiateurs des vecteurs du réseau réciproque tracé à partir de l'origine (figure II.24)[181]. Elle décrit donc parfaitement le réseau nécessaire à la détermination de la structure électronique du système.

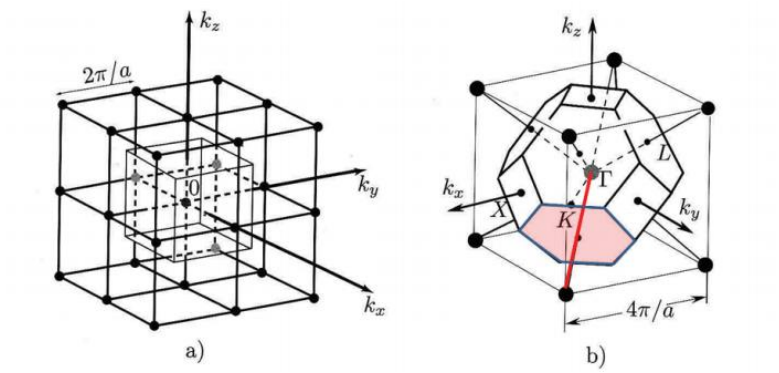


Figure II.24 : Première zone de Brillouin déterminée à partir des nœuds du réseau réciproque pour un (a) réseau cubique, (b) réseau cubique faces centrées.

Un intervalle d'énergie est balayé pour tout $\overrightarrow{k}$ suivant chaque orbitale du cristal ce qui définit une bande électronique du cristal. Les bandes d'énergie ont un maximum et un minimum sur l'intervalle et elles peuvent se recouvrir ou non. Dans ce cas une bande interdite (band gap) sépare deux bandes d'énergie permises. Le graphique de l'énergie en fonction du vecteur d'onde $\overrightarrow{k}$ est appelé structure de bandes et il est associé à la densité d'états du cristal qui regroupe toutes les orbitales sur un intervalle d'énergie donnée. On appelle alors le niveau de Fermi le niveau le plus haut occupé en électrons (à la température du zéro absolu) et se situe dans la bande de conduction dans le cas d'un matériau métallique[182]. Cependant, dans le cas des semi-conducteurs intrinsèques, la position du niveau de Fermi est dans la bande interdite, et est généralement approximé au milieu de la bande interdite. Ce terme niveau de Fermi provient des études statistiques de Fermi-Dirac, décrivant une distribution des particules sur les états énergétiques dans des systèmes constitués de fermions (électrons) obéissant au principe d'exclusion de Pauli.

II.3.7 Propriétés optiques calculées

Les propriétés optiques comme l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction et le coefficient d'absorption sont déduites du calcul de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$. Cette dernière est obtenue à partir du calcul *ab initio* de la structure de bande théorique, grâce à

une méthode appelée la densité conjointe d'états « Joint Density of States » (JDOS)[183–185]. Pour chaque combinaison bande occupée - bande vide, en fonction de chaque point k, les composantes de la matrice du moment dipolaire sont calculées (donnant une matrice 3*3, routine « optic »). Les deux composantes de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon_2(\omega)$ et $\varepsilon_1(\omega)$ sont ensuite déterminées grâce aux routines « joint » et « kram ». Il est alors possible d'ajouter un élargissement qui rend compte de la différence d'énergie de bande interdite optique expérimentale et calculée.

Les relations suivantes permettent de déterminer les parties réelle et imaginaire n et k de l'indice complexe :

$$n = \frac{\left(\varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2}\right)^{1/2}}{\sqrt{2}} \; et \; k = \frac{\left(-\varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2}\right)^{1/2}}{\sqrt{2}} \qquad (II.30)$$

II.3.8 Méthodes de calculs computationnels utilisées

Tout d'abord, un premier calcul DFT est nécessaire pour l'optimisation de la géométrie, c'est-à-dire la détermination de la position d'énergie minimale des atomes. La relaxation de la structure a été effectuée à l'aide du progiciel de simulation Vienna ab initio simulation package (VASP)[186,187]. Pour ce calcul, la fonctionnelle PBE a été choisie pour l'approximation du potentiel d'échange-corrélation. La taille de la grille de points k utilisée pour intégrer la première zone de Brillouin est différente selon les structures considérées et l'anisotropie induite. Cependant, pour toutes les structures étudiées, elle est centrée sur le point Γ (origine du réseau réciproque) et regroupe un nombre de points k élevé selon la méthode Monkhorst et Pack. Tous les vecteurs du réseau et toutes les positions atomiques ont été relaxés par la minimisation quantique des contraintes mécaniques et des forces. Ce logiciel de simulation utilise une base d'ondes planes où les électrons de cœur sont représentés par des pseudo-potentiels de type PAW (Plane Augmented Waves). Le rayon de coupure (*cut-off*) pour le choix d'ondes planes est fixé à 520 eV. Chaque atome est relaxé selon des critères de convergence d'itération < 0,02 eV/Å en force et 10^{-7} eV/atome en énergie. Les structures des composés sont issues de la base de données ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) ou des travaux antérieurs de la littérature[32].

Une fois la structure optimisée, les calculs électroniques sont réalisés avec l'approche FP-LAPW (Full Potential linearized Augmented Plane Waves), implanté dans le code Wien2K[179]. Les conditions aux limites choisies pour les ondes planes correspondent à la détermination du cut-off G_{max} dans la sphère MT pour un rayon R_{MT} (le plus petit rayon de la sphère atomique dans la maille) et du cut-off du moment angulaire l_{max}. Un cut-off déterminé par $R_{MT}K_{max}= 7$ (avec K_{max} le plus grand vecteur K) a été choisi pour éviter le chevauchement pendant le calcul de la structure de bande.

Les fonctions d'onde radiales à l'intérieur des sphères MT sans chevauchement ont été étendues jusqu'à l_{max} = 12. La densité de charge a subi une expansion de Fourier jusqu'à G_{max} = 16 Å^{-1}. La convergence totale en énergie a été calculée avec 500 points-k dans la maille d'intégration de la zone de Brillouin. Comme nous savons que la fonctionnelle GGA sous-estime les énergies de bande interdite réelles, nous avons utilisé la fonctionnelle Becke-Johnson modifiée (mBJ) qui est en excellent accord avec les valeurs expérimentales et décrit mieux la séparation énergétique entre le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM)[188]. Nous avons utilisé 5000 points k dans la zone de Brillouin pour calculer les structures de bande et les propriétés relatives tel que la densité d'états, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et le coefficient d'extinction.

II.4 Conclusion

Dans ce chapitre, les caractéristiques essentielles de la technique de pulvérisation magnétron réactive ont été décrites. Le dispositif expérimental et les conditions de croissance des films déposés ont également été présentés. De plus, les techniques de caractérisation utilisées tout au long de la thèse ont été détaillées ainsi que les paramètres correspondants à chaque procédure de mesure. Enfin une dernière partie a été consacrée à la présentation succincte des méthodes de calculs DFT et au choix des critères de convergence et des fonctionnelles utilisées pour la modélisation des matériaux semi-conducteurs. Dans les prochains chapitres, nous présenterons les principaux résultats de ce travail de thèse. Chaque chapitre sera consacré à un matériau parmi $ZnSnN_2$, $ZnGeN_2$ et $MgSnN_2$. Nous verrons que les études expérimentales et théoriques menées dans le cadre de ce travail apportent des éléments nouveaux sur les caractéristiques de cette famille de semi-conducteurs mal connus jusqu'à présent.

III. *Chapitre 3 : Amélioration des propriétés des films de $ZnSnN_2$ par l'utilisation de la polarisation RF lors de la croissance à température ambiante par co-pulvérisation réactive*

Table des matières

III.1 Introduction 79

III.2 Études préliminaires 80

III.2.1 Optimisation du procédé d'élaboration des couches minces 80

III.2.2 Mise en évidence de l'oxygène dans les films de $ZnSnN_2$ 83

III.3 Paramètres d'élaboration des couches minces de $ZnSnN_2$ 88

III.4 Résultats et discussion 89

III.4.1 Étude de la composition des films de $ZnSnN_2$ 89

III.4.2 Étude de la structure des films de $ZnSnN_2$ déposés avec polarisation du substrat 91

III.4.3 Étude de la morphologie des films de $ZnSnN_2$ déposés avec polarisation du substrat 94

III.4.4 Caractérisation microstructurale fine des films de $ZnSnN_2$ déposés avec polarisation du substrat 96

III.4.5 Étude des propriétés optiques des films de $ZnSnN_2$ 98

III.4.6 Étude des propriétés électriques des films de $ZnSnN_2$ 104

III.5 Premiers résultats sur l'effet de la tension de polarisation sur l'incorporation d'oxygène dans les films après leur synthèse 107

III.6 Discussion et conclusion 110

III.1 Introduction

Ce premier chapitre de résultats est dédié à l'étude des couches de $ZnSnN_2$ afin d'améliorer leurs propriétés structurelles, optiques et électriques. Comme il a été exposé précédemment, un des enjeux majeurs de la synthèse de ces matériaux est le contrôle de la contamination en oxygène post-synthèse. En mettant en évidence cette oxydation lors de la mise à l'atmosphère des échantillons, nous avons pu remarquer que l'incorporation se produit aux joints de grains entre les colonnes de $ZnSnN_2$. Cette observation avait déjà été rapportée lors de précédents travaux réalisés par notre équipe dans un autre bâti d'élaboration[8]. Afin de minimiser cette oxydation, nous proposons une modification du mode de dépôt jusqu'alors utilisé qui consiste en l'utilisation de la polarisation du substrat pendant la croissance du film[72] (figure III.1). Il est indéniable que les propriétés des films sont régies par les paramètres de dépôt tels que la pression, la température ou encore la tension de polarisation. Une tension de polarisation négative appliquée au substrat peut augmenter de manière significative l'énergie des particules impactant le film en cours de croissance et améliorer sa cristallisation ainsi que la taille des grains[189]. Dans cette partie, nous nous focaliserons sur l'étude principale suivante : l'utilisation d'une polarisation négative, allant de 0 à 50 W, lors de la croissance d'un film de $ZnSnN_2$ par co-pulvérisation réactive. Une première section abordera les études préliminaires qui ont amené à cette étude. Puis, la modification de la morphologie, de la texture et des propriétés optiques et électroniques du film sera étudiée et discutée. Enfin, une étude théorique par DFT viendra compléter les différentes observations par le calcul de l'énergie de bande interdite et des propriétés optiques.

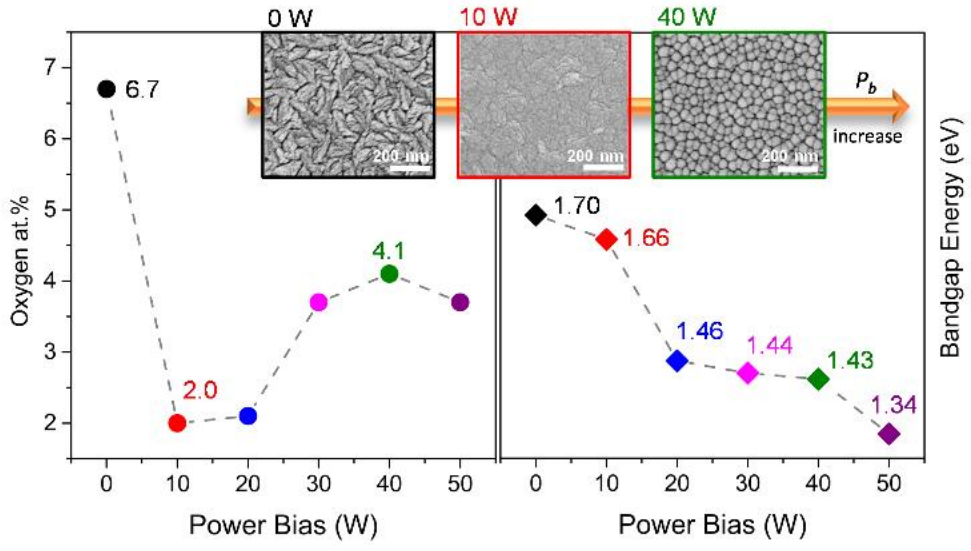


Figure III.1 : Résultats marquants du chapitre montrant l'effet de la polarisation sur la composition en oxygène, la morphologie et l'énergie de bande interdite des films de $ZnSnN_2$

Ce travail a fait l'objet d'une publication en 2021 dans le journal ACS Applied Electronic Materials[190].

III.2 Études préliminaires

III.2.1 Optimisation du procédé d'élaboration des couches minces

Durant les premiers mois de thèse, nous avons cherché à optimiser le procédé de dépôt des films de $ZnSnN_2$. Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'étude de l'influence des paramètres électriques appliqués sur les cibles, de la pression et de la température qui sont connus pour avoir une influence sur la cristallisation, la morphologie et la composition des couches minces. Dans cette étude, nous avons fait le choix de travailler à température ambiante et à une pression d'1 Pa, pression minimale à laquelle le plasma est stable. Les deux cibles métalliques d'étain et de zinc sont reliées à des générateurs de courant continu (DC) où le contrôle de la polarisation peut se faire en régulant le courant, la tension ou la puissance. Au fur et à mesure des dépôts effectués, l'érosion des cibles modifie les vitesses de dépôt, il est alors important de choisir le paramètre le plus à même de contrôler la stœchiométrie des films, afin d'avoir une meilleure reproductibilité.

La figure III.2 montre la courbe tension-courant du circuit associé à chaque cible lorsque celle-ci est polarisée soit par un courant (contrôle en courant) ou une tension (contrôle en tension). En premier lieu, le comportement est identique (même pente) pour les deux cibles (cathodes), signifiant qu'elles peuvent, *a priori*, être régulées de la même manière. En second lieu, une faible variation de la tension entraine une grande variation de courant alors et inversement une forte variation de courant entraine une faible variation de tension. Par conséquent, il est plus judicieux de contrôler la polarisation des cathodes en régulant le courant. Ceci nous permettra d'avoir une plus grande précision sur les variations de composition chimique des films dues par exemple à l'usure des cibles. Durant cette thèse, nous avons procédé par campagnes de synthèse d'échantillons d'une durée de 1 à 2 semaines. Pour garantir la reproductibilité de nos films, en début de chaque campagne, nous avons réajusté le courant appliqué aux deux cibles, ceux-ci pouvant varier de ± 0,02 A.

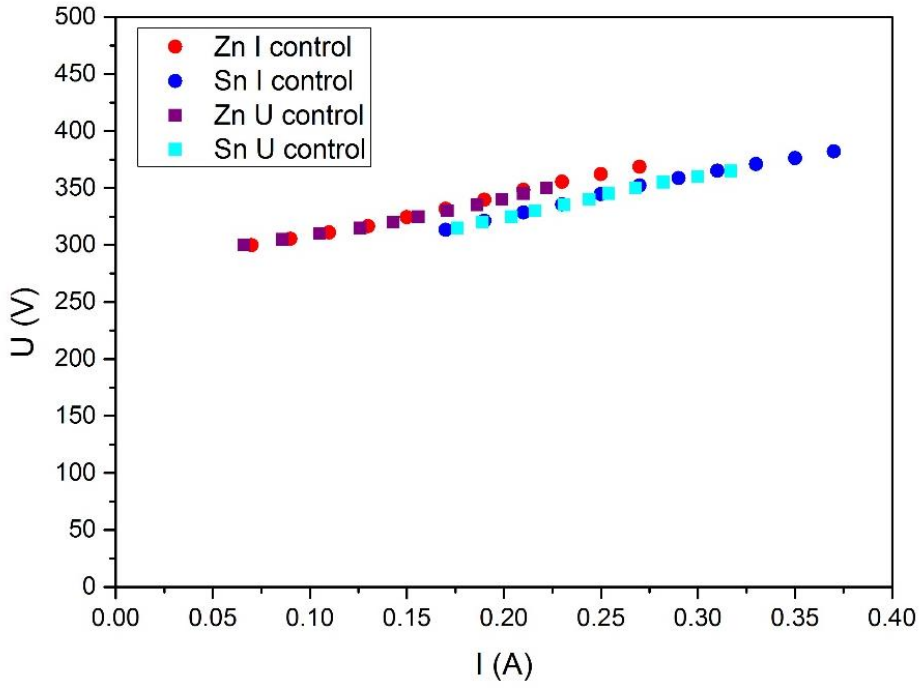


Figure III.2 : Courbes tension-courant des circuits de polarisation des cibles de Zn et Sn en fonction du type de régulation utilisé.

L'étude suivante montre l'importance de la stœchiométrie des films de $ZnSnN_2$ sur leur cristallinité. En faisant varier les paramètres électriques sur les cibles d'étain et de zinc, nous obtenons trois films de compositions différentes avec un titre atomique $\frac{Zn}{Zn+Sn}$ de 0,61, 0,58 et 0,49. À partir des données reportées dans le tableau III.1, nous pouvons voir que la composition des films est très sensible aux conditions de polarisation.

Tableau III.1 : Influence des conditions de polarisation sur la stœchiométrie des films de $ZnSnN_2$

Films	Tension Zn (V)	Tension Sn (V)	Courant Zn (A)	Courant Sn (A)	Zn/Zn+Sn
ZSN-01	335	335	0,092	0,183	0,61
ZSN-02	335	345	0,097	0,209	0,58
ZSN-03	325	355	0,086	0,236	0,49

Les diffractogrammes des rayons X des trois couches minces du tableau III.1 sont représentés sur la figure III.3. La structure de ces échantillons peut être attribuée aussi bien à une structure orthorhombique que wurtzite (hexagonale). L'objectif ici est de montrer l'évolution de la cristallinité, une étude complète sur ce système a déjà fait l'objet d'une recherche approfondie de la structure des couches minces par dépôt PVD dans des conditions similaires (thèse de F. Alnjiman)[86]. À partir de ces résultats, nous ferons, pour toute la suite de notre étude, l'hypothèse que les films déposés cristallisent selon une structure hexagonale désordonnée.

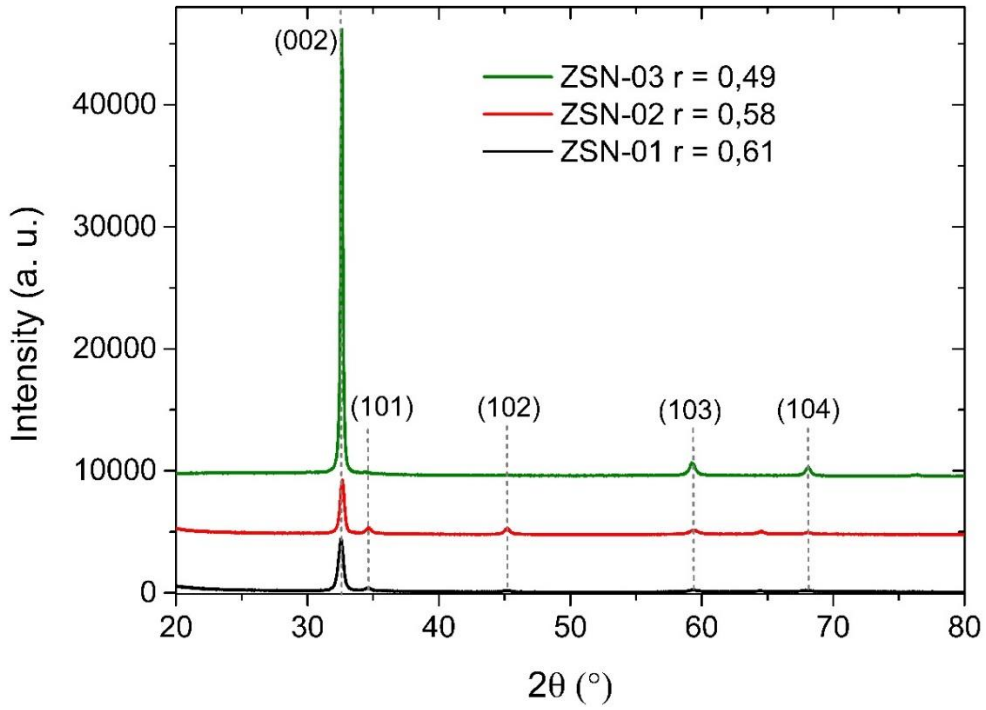


Figure III.3 : Diffractogrammes des rayons X pour trois couches minces de $ZnSnN_2$ de différentes compositions chimiques (r : titre atomique Zn/Zn+Sn) déposées sur un substrat de verre (cf. tableau III.1).

L'attribution des pics a été faite suivant la structure wurtzite de type ZnO (groupe d'espace $P6_3mc$) avec un ajustement de la maille correspondant au $ZnSnN_2$. Les paramètres de maille sont regroupés dans le tableau III.2. Un faible décalage des pics de diffraction est observé entre les différentes stœchiométries. Cependant, en s'approchant de la stœchiométrie de $ZnSnN_2$ correspondant au film ZSN-03, la cristallinité augmente avec la nette apparition d'une orientation préférentielle selon l'axe *c*. En effet, l'intensité des pics (002) et (004) augmente et leur largeur à mi-hauteur (FWHM) diminue alors que d'autres pics disparaissent comme ceux correspondant aux plans (101) et (102). De plus, le calcul de la taille de cristallites avec l'équation de Scherrer (K =0.9) permet de confirmer qu'en se rapprochant du titre atomique (Zn/Zn+Sn) de 0,50, la taille des cristallites augmente de manière significative d'environ 17 à 38 nm. Par conséquent, la fenêtre de compositions pour obtenir des films bien cristallisés reste étroite, c'est pour cela que le contrôle de la stœchiométrie est primordial pour ce type de système.

Tableau III.2 : Paramètres de maille et taille des cristallites des films $ZnSnN_2$ déposés avec différentes stœchiométries

Films	Zn/Zn+Sn	*a* (Å)	*c* (Å)	*2θ* (002) (°)	FWHM (002) (°)	Taille de cristallites (nm)
ZSN-01	0,61	3,388	5,503	32,561	0,454	17
ZSN-02	0,58	3,386	5,494	32,625	0,385	20
ZSN-03	0,49	3,409	5,495	32,632	0,202	38

III.2.2 Mise en évidence de l'oxygène dans les films de $ZnSnN_2$

Une des caractéristiques de ces films qui a déjà été observée auparavant dans la littérature est leur oxydation rapide[9,91]. Nous avons pu mettre en évidence ce phénomène par deux techniques différentes. Premièrement lors de l'observation des films au MET après réalisation d'une lame transversale au FIB, il est possible de déterminer la composition chimique grâce à l'analyse EDS le long d'un profil choisi. Le film étudié a été déposé dans les mêmes conditions que ZSN-03 avec un temps de dépôt de 45 min. Le film de $ZnSnN_2$ a une structure colonnaire orientée selon la direction [001] et a été déposé sur un substrat de silicium. La figure III.4 correspond au profil horizontal traversant plusieurs colonnes et joints de colonnes (plus foncés sur l'image STEM) et proche de la surface du film. Tout d'abord on remarque une faible variation des éléments métalliques le long du profil. Cependant, les concentrations en atomes légers, azote et oxygène, sont liées et peuvent varier significativement suivant la région de mesure. En effet, les zones grisées sur le graphique correspondent aux points de mesure 2 et 16 situés au niveau des joints de grains entre les colonnes de $ZnSnN_2$ et on remarque deux pics d'augmentation de la concentration d'oxygène accompagnés de deux pics de diminution de l'azote. L'azote est substitué par l'oxygène et des gradients de concentration sont observés le long de la largeur de la colonne avec un maximum d'oxygène au niveau des joints de grains. Toutefois, des analyses par diffraction des électrons n'ont pas permis de mettre en évidence la nature du composé riche en oxygène.

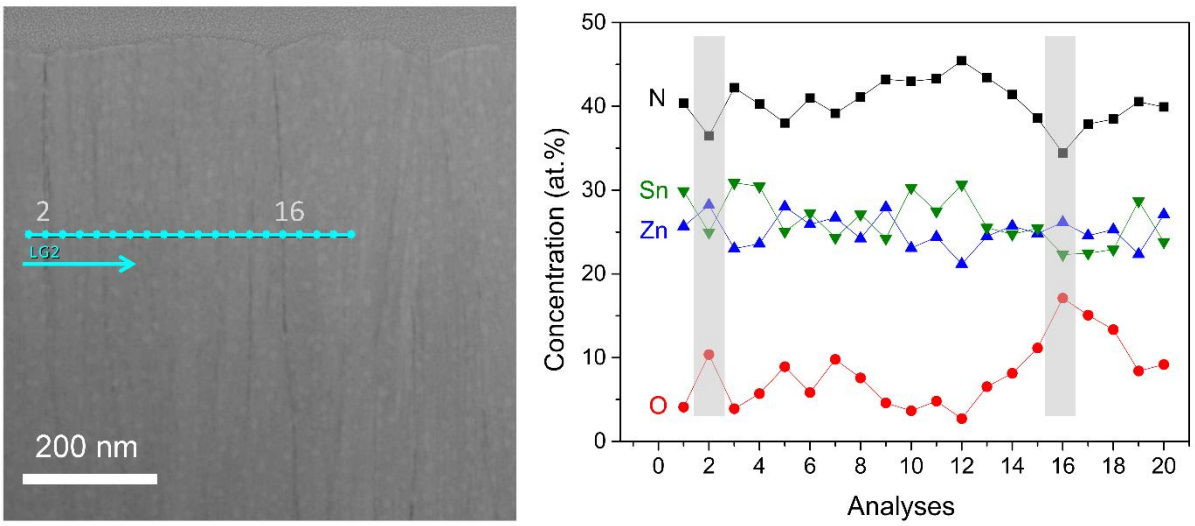
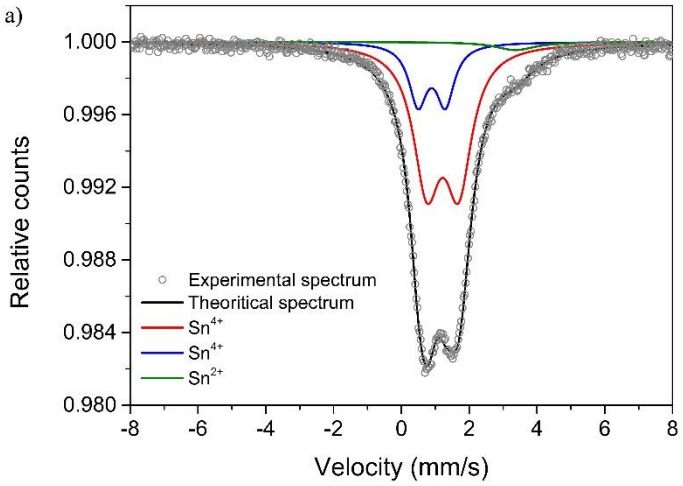


Figure III.4 :Gauche: Image STEM et visualisation du profil d'analyse EDS d'un film stœchiométrique de $ZnSnN_2$, les points bleus le long de la ligne du profil indiquent les points de mesure EDS. Droite: composition chimique atomique en chaque point de mesure du profil.

La seconde méthode utilisée est la spectroscopie Mössbauer, elle permet de rendre compte de l'environnement chimique des atomes d'étain dans la structure[191]. Le spectre Mössbauer de ^{119}Sn a été mesuré en configuration de transmission à basse température (4K) et est représenté figure III.5 avec les paramètres simulés correspondants. La courbe expérimentale peut être décomposée

selon trois contributions. Deux d'entre elles, constituées de deux pics, peuvent être associées à l'étain Sn^{4+} avec un déplacement isomérique (IS) de 1,33 et 1,01 mm/s et un couplage quadripolaire (QS) de respectivement 0,97 et 0,88 mm/s. Même si la structure de ce composé reste difficile à déterminer, il est possible de suggérer deux sites tétraédriques distincts pour les atomes d'étain de degré d'oxydation +IV. De plus, la dernière contribution constituée d'un seul pic, avec un IS = 3,25 mm/s, est liée aux ions Sn^{2+}. La contribution des ions Sn^{4+} représentent 94% du signal Mössbauer tandis que les ions Sn^{2+} correspondent aux 6 % restants. Des études antérieures, notamment par mesures XPS, ont montré que l'azote était lié aux ions Sn^{4+} et non aux ions Sn^{2+} [86,192]. Une extrapolation qui peut donc être faite est que la contribution de Sn^{2+} résulte de l'apparition de liaisons étain - oxygène. En effet, 94 % du signal correspondraient aux liaisons étain – azote alors que les 6% restants peuvent être liés aux oxydes à base d'étain observés par STEM aux limites des colonnes.

a)



b)

	Type	IS (mm/s)	QS (mm/s)	%
Composante 1	Sn IV	1,33	0,97	40
Composante 2	Sn IV	1,01	0,88	54
Composante 3	Sn II	3,25		6

Figure III.5 :a) Spectre Mössbauer de ^{119}Sn expérimental et simulé d'un film de $ZnSnN_2$ stœchiométrique avec b) paramètres des composantes et correspondance du pourcentage des différents degrés d'oxydation de l'étain.

Grâce à ces deux techniques d'analyse qui ont mis en évidence la présence d'oxygène dans les films et plus particulièrement entre les colonnes de $ZnSnN_2$, deux hypothèses peuvent être mises en avant pour tenter de l'expliquer. La première consiste à considérer que l'oxygène est incorporé dans le film de nitrure lors de sa croissance. Dans ce cas, l'oxygène provient des impuretés présentes dans les gaz, des fuites du réacteur ou de la désorption de molécules oxygénées présentes sur les parois du réacteur. La seconde hypothèse repose sur l'oxydation des films après leur élaboration lors de leur remise à l'air. Dans ce cas, l'oxydation serait due au contact des échantillons avec l'atmosphère, puis de la diffusion d'atomes ou de molécules d'oxygène ou d'eau au niveau des joints de colonnes. Pour tester ces hypothèses, nous avons réalisé des échantillons spécifiques; les premiers incorporant sous le film de $ZnSnN_2$ une couche de matériau sensible à l'oxygène (ou l'eau) : Mg_3N_2 et les seconds pour lesquels le film de $ZnSnN_2$ était recouvert par un film devant servir de barrière de diffusion aux espèces oxygénées: AlN.

Dans le premier cas, la mise en évidence de l'oxydation des films de $ZnSnN_2$ à l'air ambiant est réalisée par une méthode simple, rapide et visuelle qui est basée sur le changement de couleur du composé Mg_3N_2 lors de son oxydation. D'abord nous avons évalué la cinétique d'oxydation de Mg_3N_2. Ce matériau est connu pour se décomposer dans les conditions ambiantes, en réagissant notamment avec l'eau[193,194]. Un dépôt a été effectué dans l'enceinte PVD avec une cible de magnésium alimentée par un générateur RF (P = 200 W), à 1 Pa pendant 45 min sous atmosphère d'argon et d'azote avec un débit de respectivement 10 sccm et 20 sccm. Le film de Mg_3N_2 de couleur jaune pâle est ensuite exposé à l'air et après environ 5 heures, toute la couche est devenue incolore correspondant à l'oxydation du Mg_3N_2 en MgO[195] (figure III.6 gauche). Le composé Mg_3N_2 semble donc être un excellent candidat pour détecter la présence de molécules oxygénées.

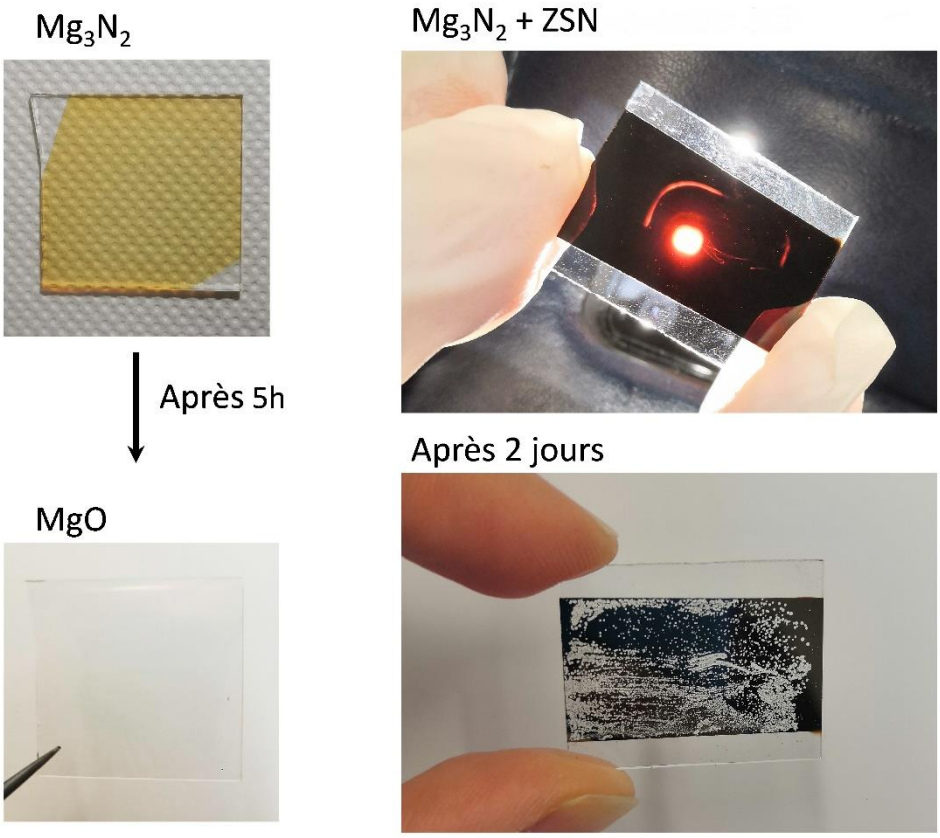


Figure III.6 : Gauche: Oxydation d'un film de Mg_3N_2. Droite: Suivi visuel de l'oxydation des couches de $ZnSnN_2$ sur un échantillon bicouche Mg_3N_2+$ZnSnN_2$.

La seconde étape correspond à la réalisation d'une bicouche pour comparer l'oxydation post-synthèse des films de $ZnSnN_2$. Une première couche mince de Mg_3N_2 a été déposée sur un substrat en verre avec les mêmes paramètres que présentés ci-dessus. Sans mettre en contact ce film avec l'air ambiant, une couche mince de $ZnSnN_2$ d'environ 800 nm d'épaisseur a ensuite été déposée avec les conditions suivantes : 1 Pa sous un flux d'azote pur (30 sccm) et avec les deux cibles alimentées par un générateur DC. Les photos de la figure III.6 (droite) donnent une première

indication des possibles phénomènes mis en jeu dans cet échantillon. En effet, la première photo (haut) de la bicouche a été prise en sortie de chambre de dépôt. À l'aide d'une source lumineuse située derrière l'échantillon, il est possible de voir clairement la transparence de la bicouche. L'échantillon a ensuite été stocké à l'air pendant deux jours. La seconde photo (bas) prise après ce délai montre très clairement la décohésion de l'ensemble Mg_3N_2 + $ZnSnN_2$. Pour expliquer ce phénomène, il faut considérer que des espèces oxygénées (O_2 et/ou H_2O) diffusent au sein du film de $ZnSnN_2$ pour atteindre la couche de Mg_3N_2. À ce moment, l'oxydation et/ou l'hydrolyse du nitrure de magnésium se produit et induit une forte augmentation des contraintes qui conduit finalement à la décohésion de la bicouche. D'après cette expérience, il apparaît que des espèces oxygénées sont capables de diffuser au sein du film de $ZnSnN_2$. Ce résultat semble montrer que l'oxygène présent dans les films de $ZnSnN_2$ et mis en évidence par EDS sur une section transverse (*cf.* figure III.4) et par spectrométrie Mössbauer (*cf.* figure III.5) provient de l'oxydation après la synthèse des films de nitrure.

Dans l'objectif de conforter cette hypothèse, nous avons essayé de stopper le phénomène d'oxydation post-dépôt en recouvrant le film de $ZnSnN_2$ d'une couche protectrice. Le matériau choisi est le nitrure d'aluminium car c'est un semi-conducteur de la famille III-V à large bande interdite (environ 6,2 eV) qui a une grande résistance à l'oxydation. On le retrouve notamment dans des applications optoélectroniques telles les LEDs dans le domaine spectral ultraviolet[196]. Le $ZnSnN_2$ a été déposé selon le procédé habituel (deux cathodes DC pour le zinc et l'étain dans une atmosphère réactive de 30 sccm d'azote sous une pression d'1 Pa). L'épaisseur obtenue est d'environ 700 nm. Une couche d'AlN de 360 nm a ensuite été déposée sans remettre le film de $ZnSnN_2$ au contact de l'air. Les conditions de dépôt du film d'AlN sont les suivantes : un débit d'azote de 30 sccm, une cible d'Al alimentée par un générateur RF (P = 210 W). Pour comparer l'effet de cette couche protectrice, nous avons également élaboré un film de $ZnSnN_2$ non recouvert d'AlN. Après 15 jours de stockage à l'air les deux échantillons ont été analysés par SIMS pour comparer leurs profils en oxygène (figure III.7).

On remarque que l'intensité du signal d'oxygène dans la couche de $ZnSnN_2$ non protégée par la couche d'AlN est environ quatre fois supérieure à celle de l'échantillon protégé. L'oxydation par les molécules d'H_2O et O_2 présentes dans l'air est donc fortement ralentie (voire stoppée) par la couche protectrice d'AlN.

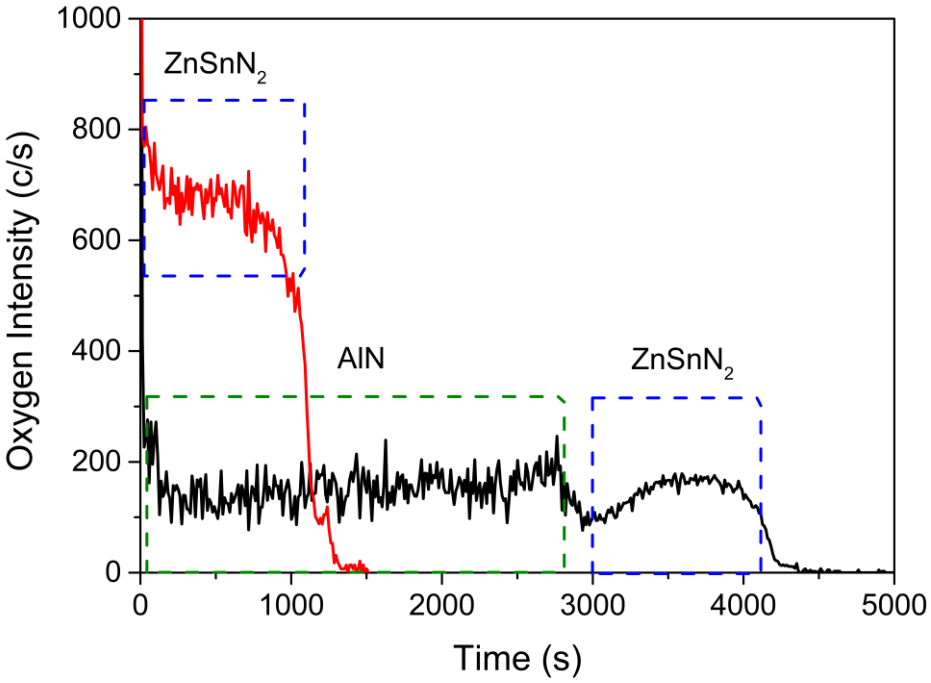


Figure III.7 : Profils SIMS en oxygène dans deux échantillons : un film de $ZnSnN_2$ et un bicouche $ZnSnN_2$ + AlN sur substrat de silicium

Les résultats obtenus en utilisant une sous-couche de Mg_3N_2 ou une couche protectrice d'AlN montrent sans ambiguïté aucune que l'oxygène présent dans les films de $ZnSnN_2$ provient, tout au moins pour la majeure partie, de l'oxydation post-dépôt des films. Cette oxydation est bien entendu à proscrire dans l'objectif de pouvoir déterminer les propriétés intrinsèques des films de $ZnSnN_2$. Dans cet objectif, nous avons choisi une méthode originale qui n'était pas encore présentée dans la littérature : la densification des films de $ZnSnN_2$ par l'application d'une polarisation RF durant leur croissance. Il est à noter ici que la mise en évidence de l'oxydation post-dépôt des films de $ZnSnN_2$ qui n'avait jamais été clairement observée jusqu'à présent remet en cause l'ensemble des résultats de la littérature sur les films de $ZnSnN_2$. En effet, les auteurs ne précisent jamais la teneur en oxygène de leurs films ou les conditions dans lesquelles ils ont été stockés.

III.3 Paramètres d'élaboration des couches minces de $ZnSnN_2$

Les films de nitrure de zinc-étain ont été déposés par co-pulvérisation magnétron DC des cibles sur des substrats de silicium intrinsèques orientés [100] et de verre sodo-calcique. Deux cibles métalliques (2" de diamètre et 0,125" d'épaisseur) d'étain et de zinc (puretés supérieures à 99,9%) ont été utilisées comme source de pulvérisation en position confocale, sous une atmosphère réactive d'azote pur, sans chauffage intentionnel (figure III.8). Les substrats ont été nettoyés à l'éthanol et séchés au moyen d'un pistolet à air comprimé, avant d'être introduits dans la chambre de dépôt. Grâce à une pompe primaire et une pompe turbo-moléculaire, la pression de base dans la chambre était systématiquement inférieure à 10^{-7} Pa. Avant le dépôt, les substrats ont été décapés *in situ* dans un mélange Ar/N_2 (1/3) par polarisation RF (50 W pendant 10 minutes). La distance entre les cibles et les substrats a été fixée à 9 cm. Un courant constant de 0,10 A et 0,25 A a été appliqué respectivement à la cible de zinc et d'étain. Le débit d'azote a été ajusté à 30 sccm avec une pression de travail d'1 Pa. Une puissance de polarisation (P_b) RF (13,56 MHz) entre 0 et 50 W est appliquée aux échantillons, via le porte-substrat, pendant le dépôt. Les séries d'échantillons ont été obtenues à température ambiante sur un porte-substrat rotatif (10 tr/min). Le temps de dépôt est établi à 35 min pour une épaisseur supérieure à 1,3 µm, mesurée au profilomètre tactile. Cette série de dépôts a été réalisée sur plusieurs jours consécutifs et stockée sous vide pour éviter toute contamination additionnelle lors des différentes caractérisations.

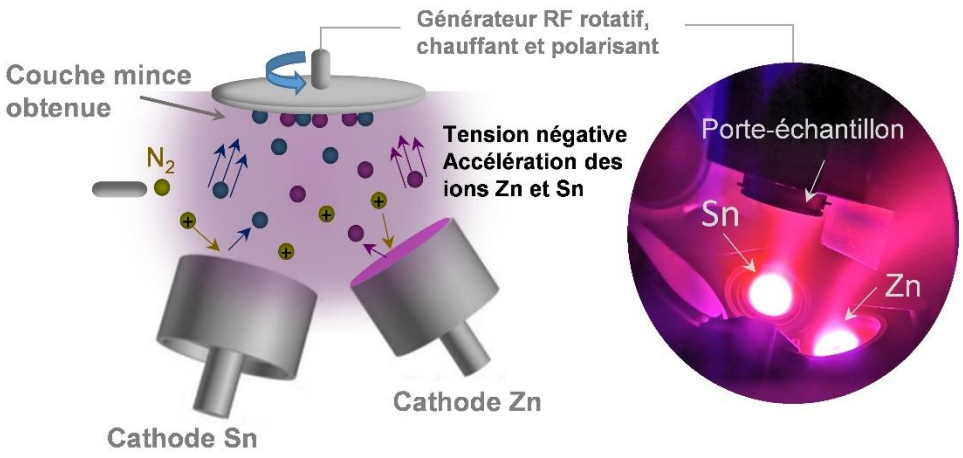


Figure III.8: Représentation schématique de l'enceinte de co-pulvérisation magnétron réactive avec polarisation par un générateur RF du porte substrat et photographie de la chambre de dépôt pendant une croissance de $ZnSnN_2$.

III.4 Résultats et discussion

III.4.1 Étude de la composition des films de $ZnSnN_2$

La première étude de composition a été réalisée par EDS afin de déterminer les teneurs en éléments métalliques et ainsi estimer la stœchiométrie des films. Cependant, cette méthode n'est pas précise pour déterminer la concentration des éléments légers comme l'azote et l'oxygène. Pour améliorer les mesures de composition chimique, une analyse à la microsonde de Castaing (WDS) a été réalisée environ 1 mois après la croissance des films stockés sous vide primaire. Les concentrations atomiques des films sont résumées dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Composition chimique élémentaire des films de $ZnSnN_2$ mesurées avec la microsonde de Castaing. Seule la puissance de polarisation appliquée au substrat (P_b) a été modifiée entre les 6 échantillons.

	WDS (at.%)				
***P_b* (W)**	Zn	Sn	N	O	Zn/(Zn+Sn)
0	25,4	22,0	45,9	6,7	0,54
10	25,7	23,5	48,9	2,0	0,52
20	25,6	23,8	48,5	2,1	0,52
30	25,3	23,3	47,7	3,7	0,52
40	26,3	23,4	46,2	4,1	0,53
50	26,6	24,0	45,7	3,7	0,53

Dans les conditions de dépôt décrites ci-dessus, une valeur quasi constante du titre atomique $\frac{Zn}{Zn+Sn}$ est mesurée (0.53 ± 0.01) pour tous les échantillons. Les concentrations obtenues montrent que les teneurs atomiques en Zn et Sn augmentent légèrement avec la polarisation tandis que la teneur en oxygène est réduite par un facteur 3 passant de 6,7 à 2,0 at. % avec une puissance de polarisation variant de 0 à 20 W. En général, les films de nitrures métalliques contiennent de l'oxygène provenant de l'oxygène résiduel dans le processus de croissance et des molécules H_2O et O_2 adsorbées à la surface du film après exposition à l'air ambiant. La diminution de la concentration en oxygène dans les films sous l'influence d'une polarisation peut être expliquée par deux phénomènes : la re-pulvérisation préférentielle des atomes d'oxygène par les ions azote pendant la croissance et la densification limitant ensuite l'oxydation post-synthèse.

Le tableau III.4 confirme la re-pulvérisation des matériaux déposés par un bombardement ionique plus énergétique dû à la polarisation du substrat[197,198]. En effet, la vitesse de dépôt diminue avec l'augmentation de la puissance de polarisation. Même si l'atmosphère de pulvérisation utilisée est de l'azote pur, la polarisation négative du substrat joue un rôle dans la réduction de la teneur en oxygène. Différentes études sur les nitrures ont montré l'effet de la polarisation, en atmosphère

réactive, sur la diminution de l'oxygène due au changement de morphologie induit par la polarisation et à la re-pulvérisation préférentielle[199–202].

Tableau III.4 : Vitesse de dépôt des films $ZnSnN_2$ réalisés avec une polarisation du substrat par une puissance RF allant de 0 à 50 W

P_b (W)	**0**	**10**	**20**	**30**	**40**	**50**
Vitesse de dépôt (±0,01 nm/s)	0,60	0,56	0,55	0,55	0,52	0,53

En raison de la re-pulvérisation préférentielle des éléments légers, le rapport atomique, entre les atomes non métalliques et métalliques suivant : $\frac{N+O}{Zn+Sn}$ diminue d'environ 1,11 (pour un film non polarisé) à 0,98 (50 W). De plus, la composition chimique des films diffère légèrement de celle attendue en raison de la présence d'oxygène (tableau III.4) : pour un film déposé sans polarisation du substrat, la composition $Zn_{1,02}Sn_{0.88}N_{1.84}O_{0.27}$ indique une possible sous-stœchiométrie de l'étain mais aussi un appauvrissement en azote dû à la forte teneur en oxygène par rapport à un film déposé avec une polarisation de 20 W qui affiche une composition $Zn_{1,02}Sn_{0.95}N_{1.94}O_{0.09}$. Par conséquent, une polarisation de 10 ou 20 W est suffisante pour réduire la contamination par l'oxygène.

Pour compléter les mesures de composition à la microsonde de Castaing, l'analyse de la différence de composition chimique en oxygène des films déposés sous polarisation a été étudiée par SIMS (figure III.9). Ces échantillons ont été stockés deux semaines à l'air ambiant avant d'être analysés. Même si le SIMS ne permet pas de quantifier la concentration en oxygène dans les films, la comparaison de l'évolution entre échantillons est intéressante, puisque les profils ont été acquis dans les mêmes conditions. Tout d'abord, l'augmentation de la teneur en oxygène plus marquée dans la zone proche du substrat de silicium est surement due à la couche native d'oxyde de silicium présent à la surface des wafers de silicium. Cependant, des observations identiques à celles faites lors des mesures WDS, détaillées ci–dessus, peuvent être faites: la concentration en oxygène diminue fortement entre un échantillon déposé sans et avec polarisation du substrat, avec un minimum pour le composé déposé à 20 W de puissance de polarisation. En effet, le signal en oxygène chute drastiquement à 10 W et 20 W ce qui correspond aux films ayant des concentrations d'oxygène d'environ 2 % atomique puis augmente pour des polarisations supérieures à 30 W avec un maximum observé à 40 W correspondant à une concentration atomique d'environ 4 % atomique mesurée en WDS.

De plus, sur les profils SIMS, on observe une décroissance progressive de l'oxygène tout au long de l'épaisseur de la couche pour tous les échantillons hormis ceux déposés avec une polarisation

de 10 W et 20 W. En effet le gradient de composition en oxygène est caractéristique d'une oxydation post–synthèse par les joints de grains comme mis en évidence dans les études préliminaires. La polarisation a permis de réduire la diffusion de l'oxygène atmosphérique par la surface des échantillons, ce qui laisse à penser qu'elle a un effet positif sur la morphologie et la compacité des couches.

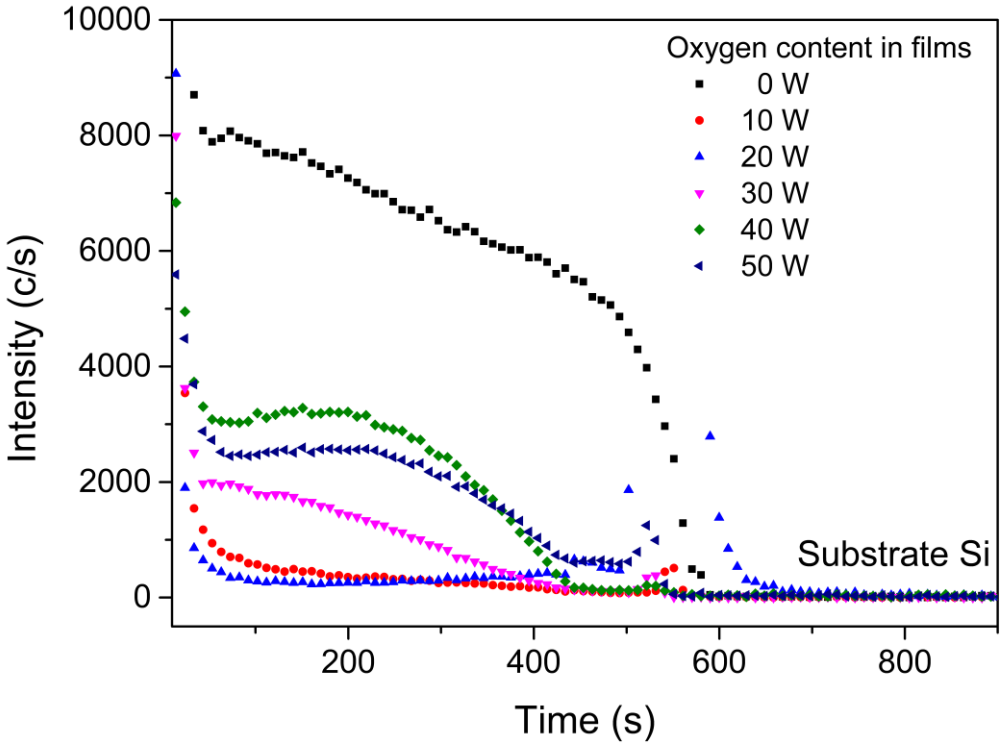


Figure III.9 : Profil SIMS en oxygène dans les couches minces de $ZnSnN_2$ déposées avec une polarisation du substrat comprise entre 0 et 50 W

III.4.2 Étude de la structure des films de $ZnSnN_2$ déposés avec polarisation du substrat

L'influence de la puissance de polarisation appliquée pendant la croissance sur la structure a été étudiée par diffraction des rayons X (figure III.10). Tous les films déposés sur substrat de silicium sont cristallisés ; il en est de même les films déposés sur verre (non représentés ici). Plusieurs résultats dans la littérature révèlent que la méthode de pulvérisation magnétron est une approche appropriée pour obtenir le matériau $ZnSnN_2$ cristallisé sur différents substrats à 250, 450 et 300°C, respectivement[19,59,85]. La structure cristalline de cette famille de semi-conducteurs II-IV-N_2 est controversée: un sous-réseau cationique totalement désordonné et corrélé à une structure wurtzite mais certains auteurs affirment que la structure orthorhombique avec un mélange de deux groupes d'espace $Pna2_1$ et $Pmc2_1$ peut aussi conduire à des matériaux désordonnés[82].

Dans cette étude, les diffractogrammes RX de ces échantillons sont cohérents avec le modèle DRX simulé pour la phase wurtzite désordonnée dérivant de la structure ZnO $P6_3mc$. Une transition

dans la cristallinité des six échantillons est observée : le film déposé sans polarisation présente cinq pics de faible intensité pour 2θ égal à 32,5, 34,5, 45,1, 59,3 et 64,4°, correspondant respectivement aux plans (002), (101), (102), (103) et (212). En augmentant la polarisation appliquée, certains pics disparaissent et l'on observe simplement deux pics à 32,8 et 67,9° correspondant aux plans (002) et (004), atteignant un maximum d'intensité à 30 W. Pour des puissances de polarisation supérieures à 30 W, l'intensité des pics (002) et (004) diminue jusqu'à ce que le pic (004) ne devienne plus qu'un épaulement du pic de silicium (400), à 50 W. Les diffractogrammes présentent la même orientation préférentielle pour toutes les puissances de polarisation utilisées, le long de la direction [001]. Cette observation indique que la polarisation a un effet favorable sur l'orientation préférentielle des films de $ZnSnN_2$. Ainsi, il est difficile de déterminer la structure du film à partir des deux pics de la famille de plans (00*l*). Seuls deux pics proches de 20°, correspondant aux plans (110) et (011), pourraient nous permettre de différencier la structure orthorhombique $Pna2_1$ de la structure hexagonale[19]. Bien que l'on observe l'absence de ces pics dans cette région, elle peut être due soit à leur faible intensité, soit au désordre cationique du sous-réseau[72]. Des études supplémentaires sont nécessaires pour confirmer la structure de cette série de films $ZnSnN_2$.

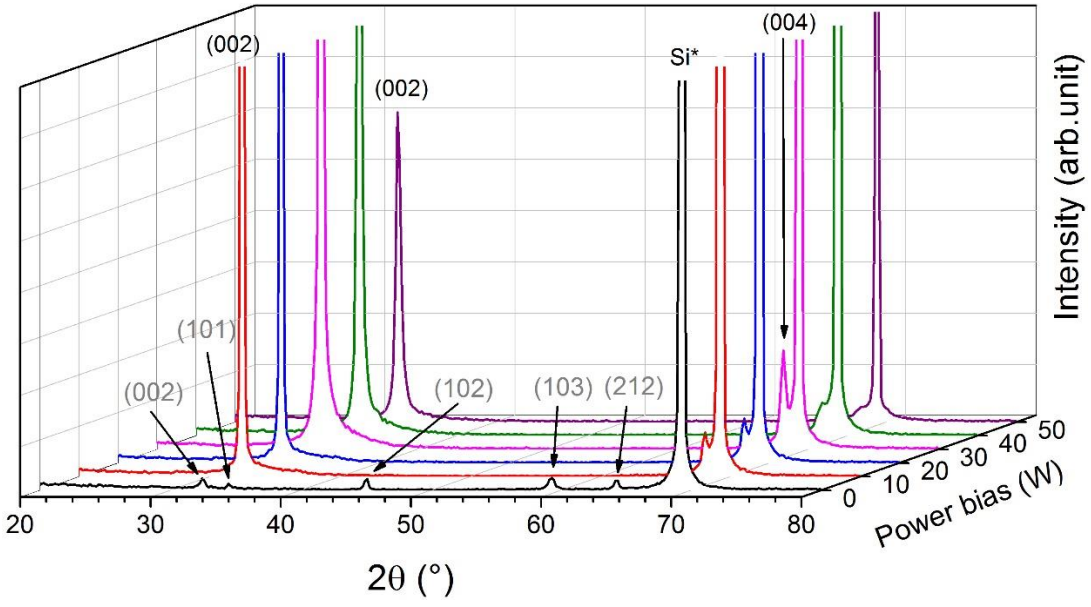


Figure III.10 : Diffractogrammes des rayons X des couches minces de $ZnSnN_2$ déposées avec une polarisation de 0 à 50 W sur un substrat de silicium.

Les paramètres de maille *a* et *c* ont été déterminés à partir des données extraites de la figure III.10 et sont reportés dans le tableau III.5. En raison de la forte orientation préférentielle des films déposés avec polarisation, le paramètre de maille *a* n'a pu être calculé que pour l'échantillon déposé sans polarisation. La valeur du paramètre de maille *c* est comparable aux valeurs expérimentales rapportées par Lahourcade *et al.*, Deng *et al.* et Kawamura *et al.* avec des valeurs respectives de 5,52 ± 0,01 Å, 5,498 Å et 5,464 Å[18,19,76]. La valeur de référence du paramètre de

maille *c*, donnée par les travaux théoriques de Senabulya *et al.* en utilisant une fonctionnelle PBE, est *c* = 5,542 Å[82]. La taille des cristallites a été calculée par l'équation de Scherrer avec un facteur *K* de 0,9[153]. On remarque que la taille moyenne des cristallites augmente fortement jusqu'à environ 68 nm lorsque l'on applique une polarisation de 10 W puis diminue avec la puissance de polarisation jusqu'à approximativement 20 nm pour le film polarisé à 50 W.

Tableau III.5 : Paramètres de maille déterminés expérimentalement à partir des diffractogrammes (cf. Figure III.10) selon le modèle de la structure wurtzite $P6_3mc$ (type ZnO)

P_b (W)	0	10	20	30	40	50
a (Å)	3,405	/	/	/	/	/
***c* (Å)**	5,501	5,504	5,500	5,491	5,503	5,498
Taille de cristallites (nm)	27	68	60	52	29	20

En complément de la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman est un outil souvent utilisé pour caractériser la structure des films et déceler des éventuelles phases cristallines non majoritaires. La spectroscopie Raman a été réalisée avec une source laser à 532 nm. Les résultats sont reportés sur la Figure III.11h et comparés avec les spectres Raman calculés et mesurés par Quayle *et al.* (figure III.11a, b, c, d, e, f, g)[56]. Ces spectres sont similaires aux spectres Raman rapportés dans la littérature[20,126]. Aucune bande Raman n'apparaît distinctement nous observons plutôt une signature d'un verre de phonons correspondant à une densité d'états élargie par les défauts. Les spectres se décomposent en 3 régions : La première région à faible nombre d'onde correspond à la branche acoustique avec deux bandes entre 100 et 300 cm^{-1}. La seconde région rassemble la partie basse de la branche optique correspondant aux modes transverses avec deux bandes entre 430 et 640 cm^{-1}. La dernière région est la partie haute de la branche optique correspondant aux modes longitudinaux avec une bande entre 660 et 750 cm^{-1}. On remarque que l'on obtient cinq bandes comme pour le spectre élargi calculé pour $ZnSnN_2$ qui reprend les contributions de la densité d'état de phonons. Il reste difficile d'attribuer les bandes expérimentales du $ZnSnN_2$ aux vibrations des liaisons Zn-N ou Sn-N avec les spectres des composés Sn_3N_4 et Zn_3N_2. Cependant, ces spectres confirment la même structure pour tous les films quelle que soit la polarisation du substrat. Par conséquent, les bandes de vibrations Raman attendues pour le $ZnSnN_2$ sont en adéquation avec les résultats DRX. De plus, la recherche de bandes de vibration caractéristiques de potentiels oxydes d'étain ou de zinc a montré qu'ils ne sont pas en phase majoritaire[203,204]. En effet, nous n'observons pas d'autres bandes de vibration, les oxydes, s'ils sont présents, sont donc en faible quantité.

En conclusion la structure des films de $ZnSnN_2$ ne change pas en fonction de la puissance de polarisation appliquée au substrat. On observe seulement une augmentation de leur cristallinité et une orientation préférentielle selon la direction [001].

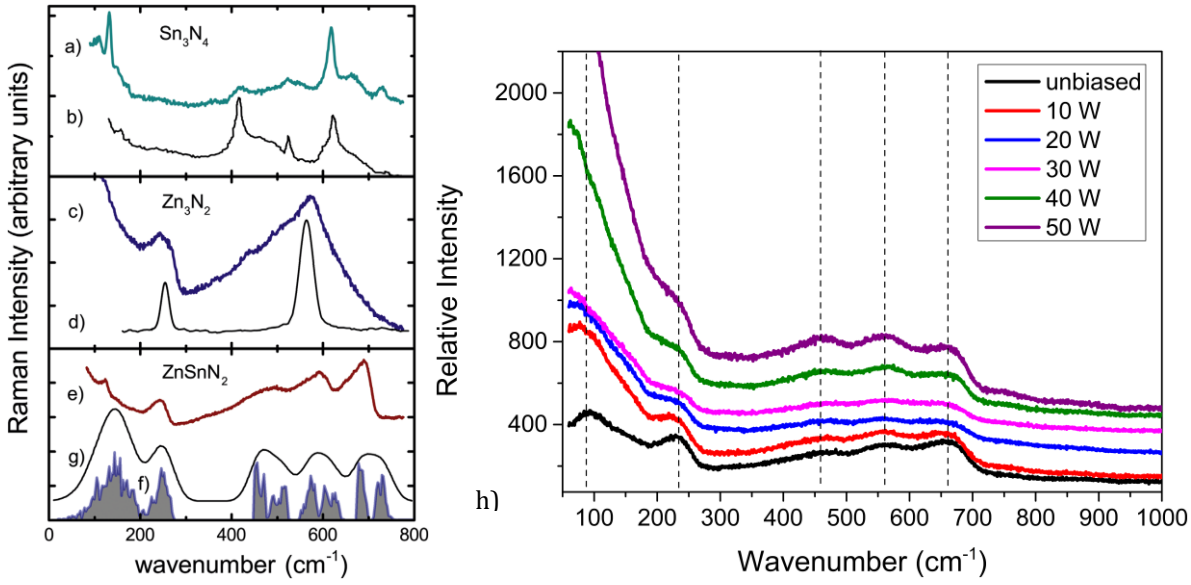


Figure III.11 : Spectres Raman mesurés pour (a) Sn_3N_4, (c) Zn_3N_2, et (e) $ZnSnN_2$ synthétisé par VLS, ainsi que d'autres spectres mesurés de (b) Sn_3N_4 et (d) Zn_3N_2 comparés avec (f) la densité d'état de phonons calculés et (g) les spectres élargis calculés pour $ZnSnN_2$ rapportés dans la littérature[56]. h) Spectres Raman expérimentaux des films de $ZnSnN_2$ réalisés dans ce travail.

III.4.3 Étude de la morphologie des films de $ZnSnN_2$ déposés avec polarisation du substrat

Les images MEB des films $ZnSnN_2$ déposés sur substrat de silicium avec différentes puissances de polarisation sont présentées sur les figures III.12 et 13. En combinant les images de surface et les coupes transversales, nous pouvons directement observer que l'application d'une polarisation sur le substrat a modifié la morphologie des films. Une microstructure colonnaire identique à celle observée dans la littérature[64,67,71] est obtenue pour tous les films. Cependant, deux phénomènes sont en compétition. D'une part, la largeur des colonnes semble augmenter avec la puissance de polarisation, conduisant à une diminution du nombre de joints de grains. Ce comportement est significatif entre 0 et 30 W, les films deviennent alors plus denses et plus lisses en surface. D'autre part, la morphologie de surface des colonnes change lorsque la puissance de polarisation augmente, passant de grains non facettés à des grains facettés (pyramidaux). Ceci se distingue clairement en examinant la surface du film sur les images en section transverse des échantillons polarisés à 40 W et 50 W (figure III.13). Il est également pertinent de noter que ces puissances de polarisation plus élevées modifient la densité des films, notamment visible sur la figure III.12. Par conséquent, la réduction de la concentration d'oxygène du film à faible puissance de polarisation, du fait de la diminution de l'incorporation d'oxygène pendant la croissance, est contrebalancée

par la diffusion de celui-ci à haute puissance de polarisation du fait de la largeur plus importante des joints de grains favorisant alors son incorporation post élaboration.

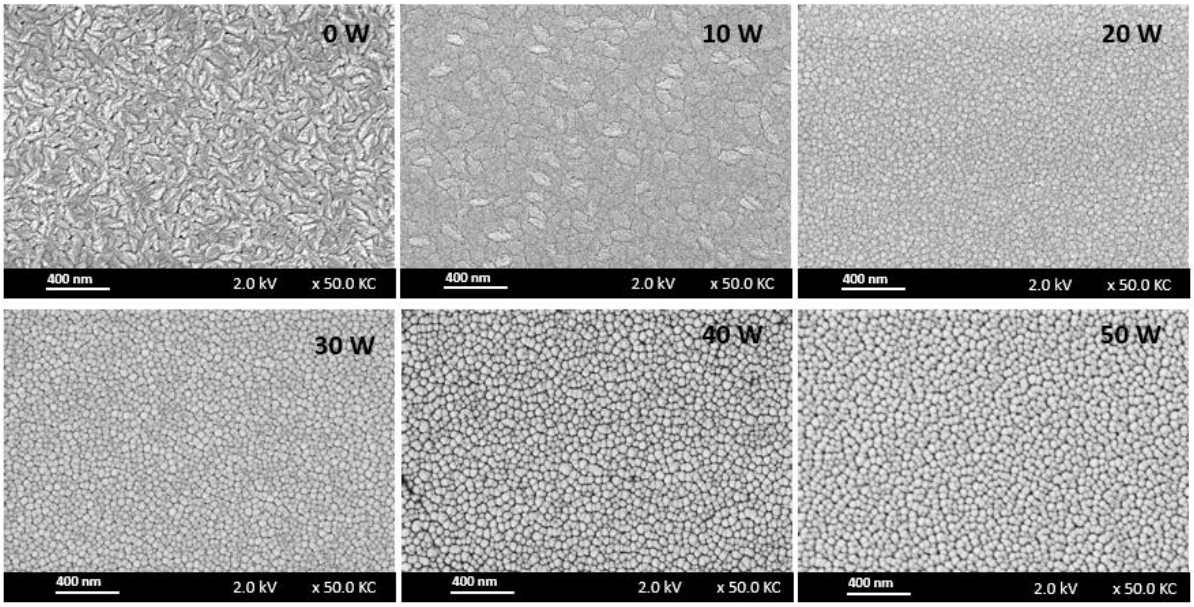


Figure III.12 Images MEB de la surface des films de $ZnSnN_2$ déposés avec des puissances de polarisation comprises entre 0 et 50 W

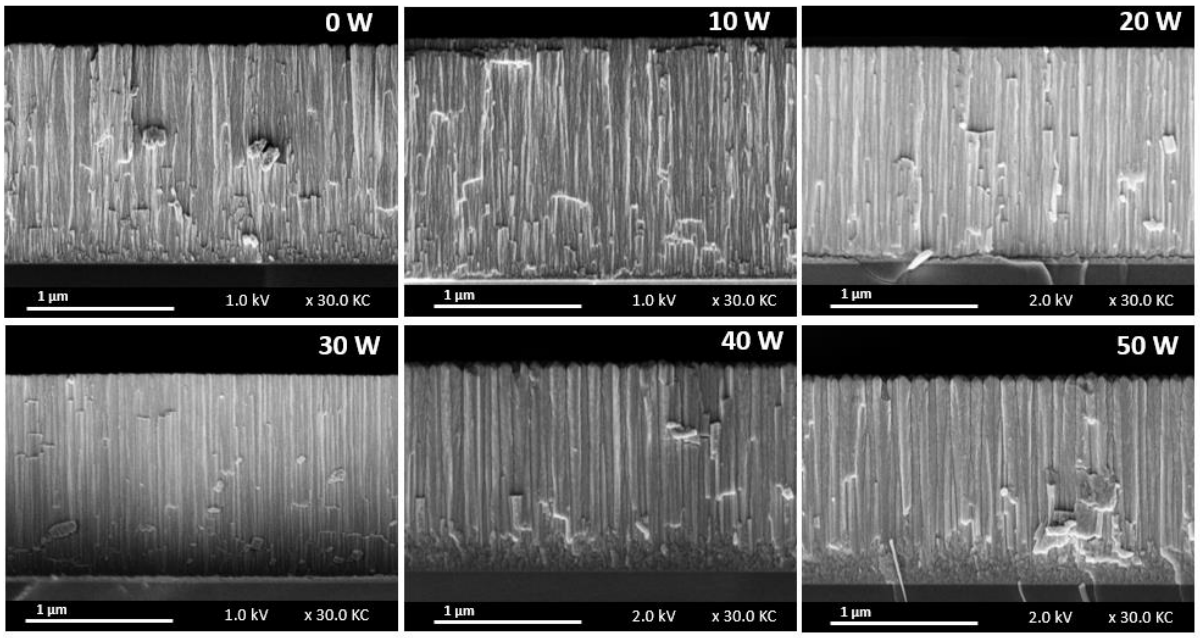


Figure III.13 : Images MEB en section transverse des films de $ZnSnN_2$ déposés avec des puissances de polarisation comprises entre 0 et 50 W

En complément de ces observations MEB, des analyses par microscopie à force atomique ont été réalisées pour obtenir des informations quantitatives sur la rugosité de surface des films. Les morphologies de surface mises en évidence par AFM sont assez similaires à celles observées par MEB. La rugosité des films est détaillée dans la figure III.14. Les résultats AFM confirment

l'observation faite sur les images MEB, c'est-à-dire que la valeur minimale de 2,1 nm de rugosité moyenne quadratique (*Rq*) de surface, est obtenue à la puissance de polarisation de 20 W. Une augmentation d'un facteur 4 à 5 est observée pour la gamme de puissances de polarisation plus élevées (40-50 W). Ces valeurs sont similaires à celles rapportées dans un travail précédent utilisant la pulvérisation combinatoire RF magnétron avec un R_q d'environ ~4.5 nm[65]. Cette surface rugueuse peut provenir de l'effet de re-pulvérisation qui est dû au bombardement d'ions à haute énergie provenant du plasma. La même tendance a été rapportée par Han Kim *et al.* pour le nitrure de silicium, où l'on a observé à la fois une rugosité de surface 4 fois plus faible et une transition d'une structure colonnaire ouverte à un film lisse et dense en appliquant une polarisation[199].

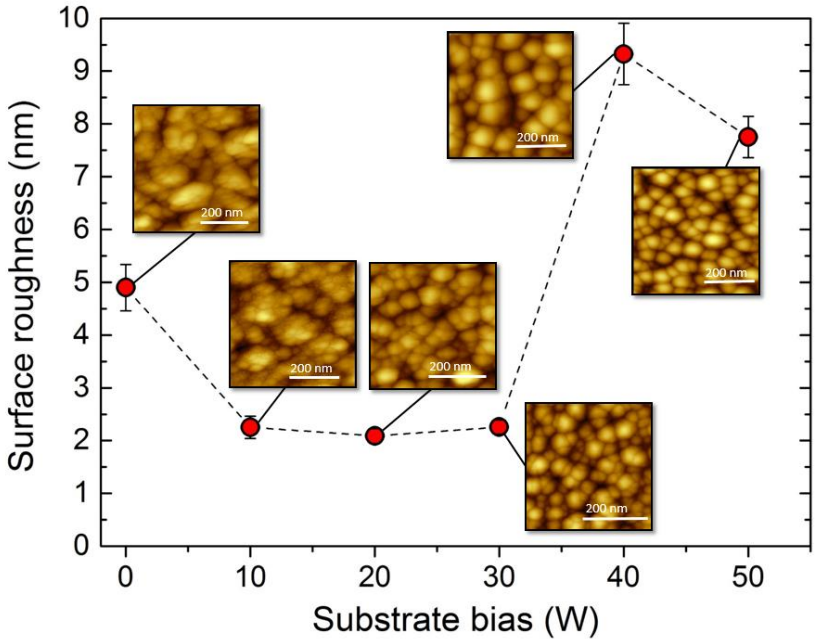


Figure III.14 : Rugosité de surface (surface d'analyse: 1 x 1 µm²) des films de $ZnSnN_2$ déposés en utilisant différentes puissances de polarisation avec les images AFM correspondantes. La rugosité suit le même type de comportement en fonction de la puissance de polarisation pour des surfaces analysées plus grandes (5 x 5 µm² par exemple).

III.4.4 Caractérisation microstructurale fine des films de $ZnSnN_2$ déposés avec polarisation du substrat

La microstructure des sections transversales (lames FIB) de films déposés avec une puissance de polarisation de 0, 20, 40 et 50 W a été caractérisée par MET (figure III.15). La structure colonnaire observée par MEB en coupe transversale (figure III.13) est confirmée par les micrographies MET pour tous les échantillons (figure III.15a, b, d, f). Cette microstructure colonnaire est bien connue pour les films de $ZnSnN_2$ pulvérisés et plus généralement de composés nitrurés pulvérisés[205]. La largeur des colonnes pour le film déposé sans polarisation (figure III.15a) est comprise entre 10 et 95 nm, avec une grande hétérogénéité de la taille de grains dans l'épaisseur du film : petite près

de l'interface film-substrat et grande plus on s'en éloigne. Avec l'augmentation de la puissance de polarisation, la largeur des colonnes devient plus homogène (60 nm à 20 W, figure III.15b), homogénéité qui semble diminuer pour des valeurs de polarisation plus élevées (voir figure III.15d pour 40 W de polarisation). De plus, pour des faibles valeurs de polarisation, l'interface film-substrat suggère une meilleure cristallisation pendant la première phase de synthèse.

Deux clichés de diffraction électronique en aire sélectionnée sont également présentés (figure III.15c et e). Ils ont été indexés en considérant un axe de zone [100]. Ces résultats valident l'orientation préférentielle [001] mise en évidence par la diffraction des rayons X et chaque colonne peut être considérée comme un monocristal pour le film polarisé à 20 W. Le film déposé avec une polarisation de 50 W présente une microstructure différente de celle observée pour les valeurs de polarisation inférieures (figure III.15f). En effet, une couche intermédiaire dense de 70 nm de $ZnSnN_2$ nanocristallins apparaît près du substrat et une couche de 250 nm d'épaisseur, qui contient également des petits grains, est observée au-dessus. Puis les colonnes commencent à croître. Une telle microstructure désordonnée peut être expliquée par le fait que les ions d'azote ont une énergie trop élevée qui perturbe la nucléation des colonnes de $ZnSnN_2$.

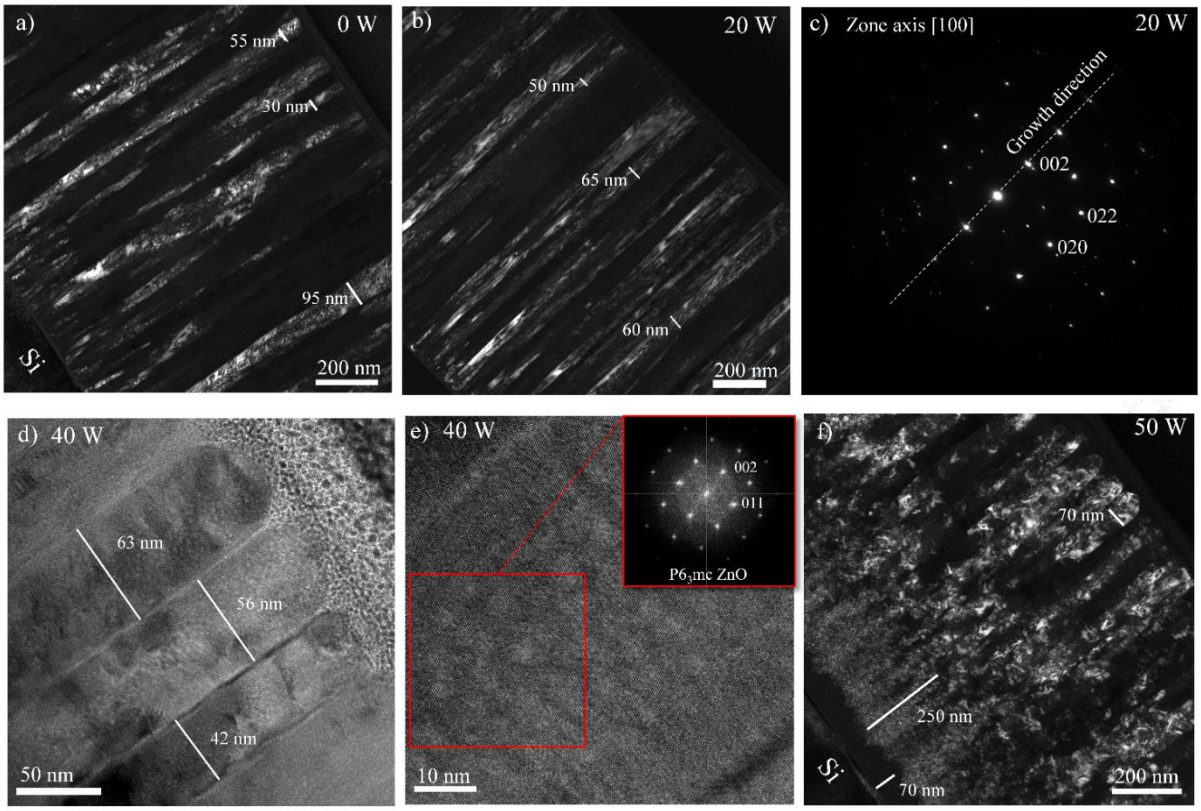


Figure III.15 : Caractérisation MET de films d'environ 1,3 µm d'épaisseur déposés sur un substrat de silicium en utilisant les puissances de polarisation suivantes : 0, 20, 40 et 50 W. (a), (b) et (f) Images en champ sombre obtenues avec le spot de diffraction (002). (c) cliché de microdiffraction électronique sur une colonne dans le film de 20 W le long de l'axe de zone [100]. (d) HRTEM de la structure colonnaire sur l'échantillon de 40 W. (e) HRTEM d'une colonne sur l'échantillon de 40 W. L'encart montre la FFT (Fast Fourier Transform) dans la zone rouge choisie.

Des analyses EDS en mode STEM ont été réalisées sur le film déposé avec une polarisation de 20 W pour étudier les concentrations élémentaires (en % at.) le long d'un profil de ligne horizontale à travers plusieurs colonnes (figure III.16a et b). Une étude précédente réalisée dans notre équipe et publiée par Alnjiman *et al.* a démontré un appauvrissement en azote dans les joints de grains entre les colonnes, s'accompagnant d'une augmentation de la concentration d'oxygène pouvant aller jusqu'à 12 % atomique[8]. Cet excès d'oxygène peut être expliqué par une oxydation provenant de la diffusion de molécules d'oxygène dans le film après exposition à l'air ambiant (*cf.* paragraphe III.2.2). Par l'utilisation d'une polarisation de 20 W, il a été possible de réduire la teneur en oxygène aux joints de grains en densifiant le film. En effet sur le profil de la figure III.16, la composition de la couche reste inchangée entre colonnes et joints de grains. Ainsi, l'application d'une tension de polarisation d'environ 20 W lors de la croissance des films permet de densifier les films de $ZnSnN_2$ et de limiter leur oxydation au contact de l'air. Ce résultat extrêmement encourageant en terme de composition chimique doit donc avoir un impact sur les propriétés optiques et électriques des films de $ZnSnN_2$ que nous allons étudier dans les paragraphes suivants.

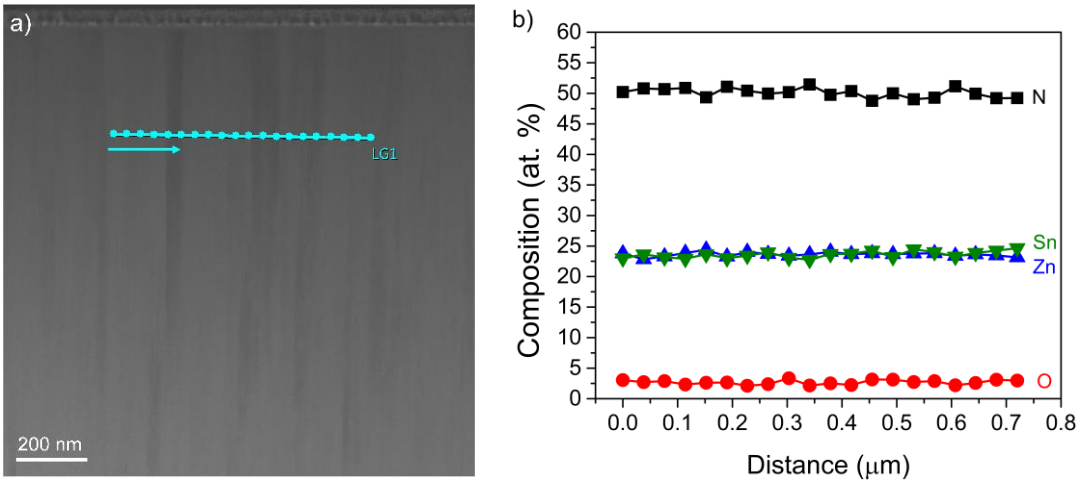


Figure III.16 : a) Image en mode STEM champ sombre du film déposé avec une polarisation de 20 W: les points bleus sur la ligne de profil indiquent les positions des mesures EDS. b) Composition chimique atomique correspondante le long de la ligne.

III.4.5 Étude des propriétés optiques des films de $ZnSnN_2$

III.4.5.1 *Détermination des paramètres optiques expérimentaux*

Les propriétés optiques ont tout d'abord été étudiées par spectroscopie UV-vis-NIR et plus particulièrement par des mesures de transmission entre 300 et 2500 nm (figure III.17a). Les nombreuses franges d'interférence sont dues aux multiples réflexions par les différentes interfaces entre l'air, la couche de $ZnSnN_2$ et le substrat en verre. Les spectres de transmittance montrent une variation du seuil d'absorption vers les longueurs d'ondes croissantes (décalage vers le rouge) lorsque la puissance de polarisation augmente.

On observe deux comportements différents, tout d'abord, les échantillons déposés sans ou avec une faible puissance de polarisation (10 W) montrent une transmittance décroissante pour les longueurs d'onde supérieures à 1500 nm. Cette absorption pourrait être due à la présence de porteurs libres responsables d'effets de résonance plasmonique. D'autre part, les films déposés avec une polarisation supérieure ou égale à 20 W présentent une transmittance croissante (aux franges d'interférence près) après 1500 nm, ce qui correspond à un comportement de semi-conducteur. En augmentant la puissance de polarisation, jusqu'à 50 W, il est observé une augmentation lente de la transmittance entre 1000 et 2500 nm (limite de la mesure de la longueur d'onde). Pour un matériau à bande interdite directe, une augmentation très brutale de la transmittance est attendue lorsque l'énergie du photon atteint la valeur de l'énergie de la bande interdite. Pour les échantillons déposés à des polarisations de 20 W et plus, une lente augmentation de la transmittance avec la longueur d'onde est observée. Nous pouvons attribuer ce comportement à la présence de queues de bandes créées par des phases désordonnées (microcristallines ou amorphes) des matériaux. De telles phases désordonnées sont observées sur les images MET de la figure III.15 pour les échantillons déposés avec une puissance de polarisation supérieure à 30 W. L'impact des queues de bandes est également observé sur l'augmentation exponentielle du coefficient d'absorption avec l'augmentation de l'énergie des photons (figure III.17b).

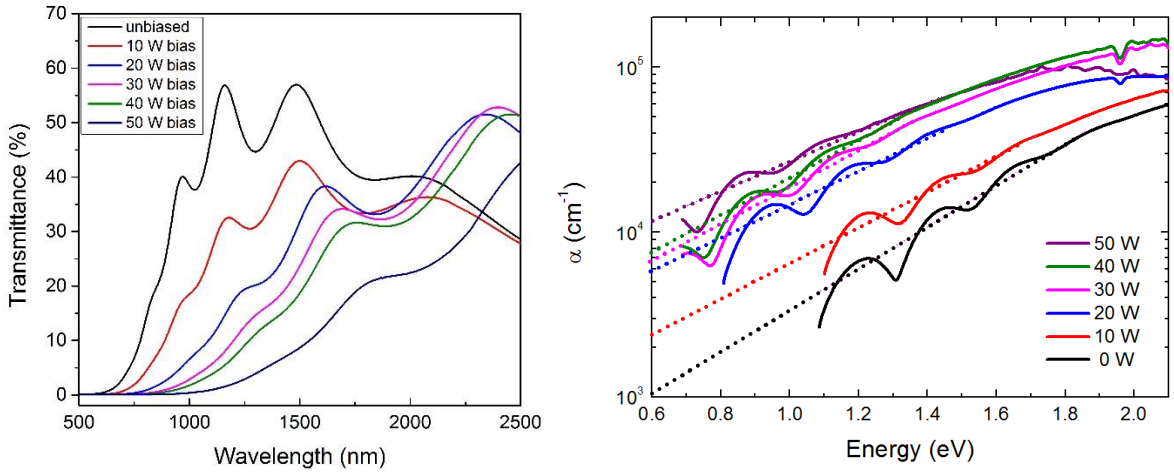


Figure III.17 : a) Spectre de transmittance des films déposés avec une polarisation de 0 à 50 W sur substrats de verre b) coefficients d'absorption optique, déduits des mesures de spectroscopie UV-visible. Les lignes en pointillés sont des guides pour l'œil indiquant les queues de bande exponentielles.

D'après les mesures de transmittance ci–dessus, la détermination graphique de l'énergie de bande interdite est donnée par le tracé de Tauc. L'énergie de la bande interdite est définie par l'intersection de l'extrapolation linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons sur l'axe des abscisses[206] (figure III.18a). L'effet de la puissance de polarisation sur l'énergie de bande interdite est représenté sur la figure III.18b. Lorsque la puissance de polarisation augmente, l'énergie de la bande interdite diminue progressivement entre 1,70 et 1,34 eV. Même

s'il est difficile de déterminer avec précision l'énergie de bande interdite par le tracé de Tauc (barres d'erreurs principalement dues à l'appréciation de l'extrapolation linéaire par l'expérimentateur), on ne peut sans aucun doute s'accorder sur la diminution de l'énergie de bande interdite optique par l'utilisation de la puissance de polarisation.

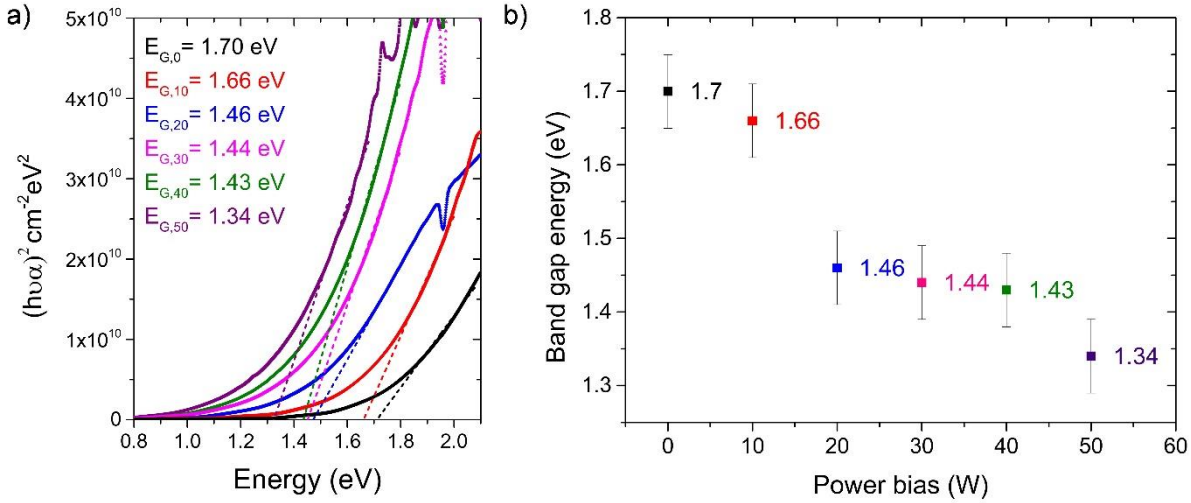


Figure III.18 : a) Énergie de la bande interdite déterminée par le tracé de Tauc pour différentes puissances de polarisation. b) Représentation de l'énergie de bande interdite en fonction de la puissance de polarisation.

La figure III.19 représente les valeurs de l'indice de réfraction (n_f) et du coefficient d'extinction (k_f) déterminées à la longueur d'onde λ = 730 nm (1,7 eV, c'est-à-dire juste au-dessus de la bande interdite la plus élevée) en fonction de la puissance de polarisation utilisée. Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre FTIR modifié (développé au laboratoire GeePs) permettant d'enregistrer les spectres de réflectance et transmission de couche mince semi-conducteur[207]. Les constantes n_f et k_f ont été calculées à l'aide de la méthode de caractérisation optique de Poruba *et al.*[208] L'indice de réfraction diminue de 2,70 à 2,54 de 0 à 30 W. Ensuite, une augmentation jusqu'à 2,95 est observée, pour des puissances de polarisation plus élevées. Cette évolution de l'indice de réfraction peut être liée à l'évolution de la compacité du matériau en fonction des conditions de dépôt[209]. La réduction de l'indice de réfraction pourrait alors être expliquée par la taille des grains plus importante et une meilleure homogénéité du matériau à faible puissance de polarisation. Javaid *et al.* ont rapporté le même phénomène avec une diminution de l'indice de réfraction de 2,43 à 2,30 à 730 nm pour le $ZnSnN_2$ après recuit[90]. Une autre étude sur l'effet de la température de dépôt a rapporté un indice de réfraction de 2,45 à la longueur d'onde de 730 nm[18]. D'autre part, le coefficient d'extinction qui est la partie imaginaire de l'indice de réfraction : $\underline{n}_f = n_f + ik_f$, est lié au coefficient d'absorption. À 730 nm, le coefficient d'absorption augmente avec la puissance de polarisation appliquée et le coefficient d'extinction aussi, passe de 0,16 à 0,58 pour les films de 0 à 50 W de polarisation.

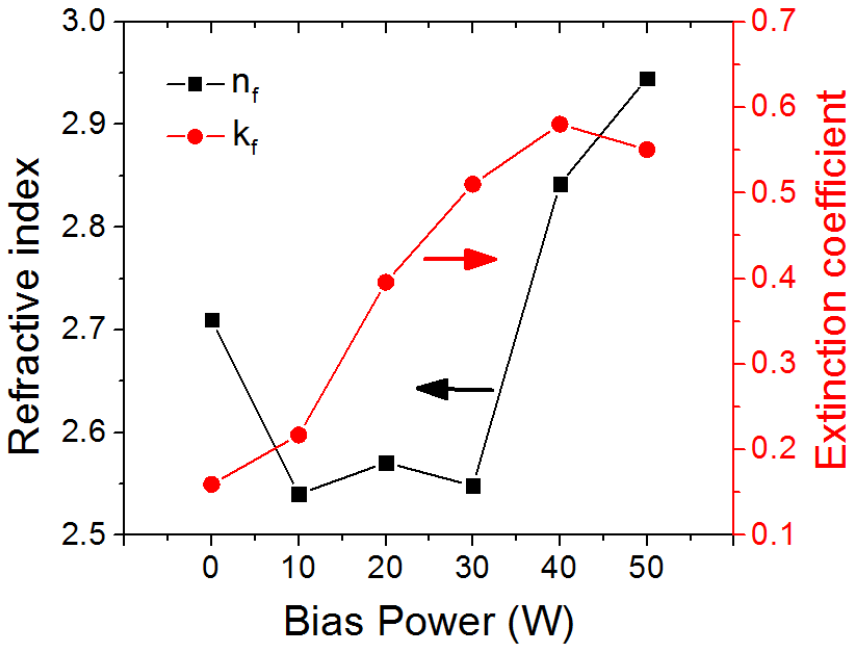


Figure III.19 : Paramètres optiques - indice optique (n_f) et coefficient d'extinction (k_f) - à 730 nm pour de films de $ZnSnN_2$ déposés avec une polarisation entre 0 et 50 W (déduites des données de mesures de FTIR modifié).

III.4.5.2 *Comparaison entre la théorie et les résultats expérimentaux*

Après avoir caractérisé et étudié l'effet de la polarisation sur les propriétés optiques des films, les propriétés théoriques optiques du $ZnSnN_2$ dans sa structure la plus stable ont été calculées. La comparaison de toutes les grandeurs optiques telle que l'énergie de bande interdite, le coefficient d'absorbance, l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction est présentée et discutée ci-après.

Dans le paragraphe précédent, nous avons remarqué que l'énergie de la bande interdite diminue de 1,70 eV à 1,34 eV, lorsque la polarisation augmente. La bande interdite calculée par DFT avec une fonctionnelle hybride (mbj) est de E_G = 1,37 eV. Cette valeur est représentée sur la structure de bande et le PDOS correspondant (figure III.20a et b). Ces calculs ont été effectués avec le code Wien2K en utilisant une fonction basée sur la méthode du potentiel effectif optimisé (OEP). Les calculs sont résolus avec un nombre de points k = 3000 dans la zone de Brillouin. Les calculs de structure de bande confirment la bande interdite directe de $ZnSnN_2$, rapportée dans la littérature, avec un maximum de bande de valence (VBM) et un minimum de bande de conduction (CBM) situés au point Γ de la zone de Brillouin (figure III.20a). La différence entre les valeurs de bande interdite optique théorique et expérimentales pourrait être attribuée à l'effet Burstein-Moss, comme dans le cas de InN[210]. En effet, l'excès de la densité de porteurs d'électrons dans certains semi-conducteurs dégénérés conduit à pousser le niveau d'énergie dans la bande de conduction et certains états proches de celle-ci peuvent être peuplés. L'excès d'électrons peuplant cette bande conduit à des transitions intra-bande pour de faibles énergies photoniques, ce qui entraîne une diminution de la transmittance aux grandes longueurs d'onde, comme observé pour les

polarisations de 0 et 10 W. L'utilisation d'une polarisation pendant la croissance pourrait contribuer à réduire la différence entre les valeurs théoriques et expérimentales en réduisant l'effet Burstein-Moss. Cette hypothèse associée à des niveaux de dopage et/ou des contraintes différentes dans les échantillons, a été proposée par Lahourcade *et al.* pour ces mêmes matériaux nitrurés[19].

La densité d'états projetée (PDOS) est représentée sur la figure III.20b. Nous pouvons en déduire que le maximum de la bande de valence résulte principalement de l'hybridation des états N 2p et Zn 3d, tandis que le minimum de la bande de conduction est dominé par les orbitales N 2s et 2p et Sn 5s. On retrouve la particularité, remarquée par Pandey *et al.*, que la bande de conduction est dominée par une seule bande hautement dispersive[40].

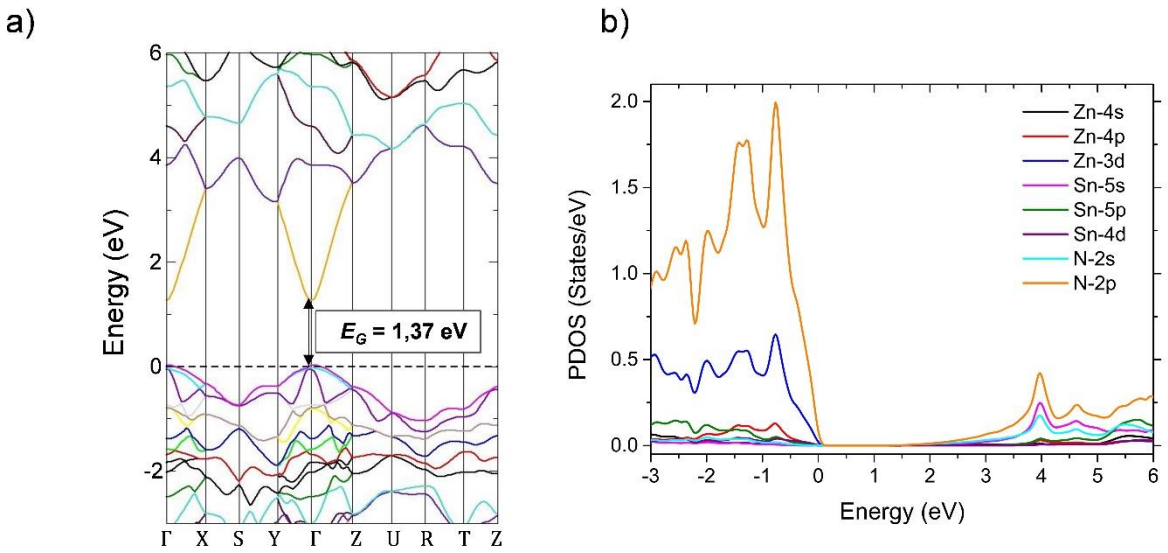


Figure III.20 : a) Structure de bande électronique de $ZnSnN_2$ avec b) les densités d'états projetées (PDOS) correspondantes.

Si nous comparons maintenant les valeurs des constantes optiques avec celles calculées à l'aide de WIEN2k (figure III.21a et b et III.22), nous pouvons noter un très bon accord entre les valeurs calculées et celles des films déposés à faible puissance de polarisation (10 et 20 W). En effet, les courbes du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie montrent un maximum expérimental compris entre 6 x 10^4 et 12 x 10^4 cm^{-1} comparé à un maximum du coefficient d'absorption calculé d'environ 8 x 10^4 cm^{-1}. Pour des valeurs supérieures de puissance de polarisation, nous observons un écart de plus en plus grand par rapport à la valeur calculée. Tous ces films ont un coefficient d'absorption suffisamment élevé pour être utilisés pour des applications photovoltaïque en couches minces.

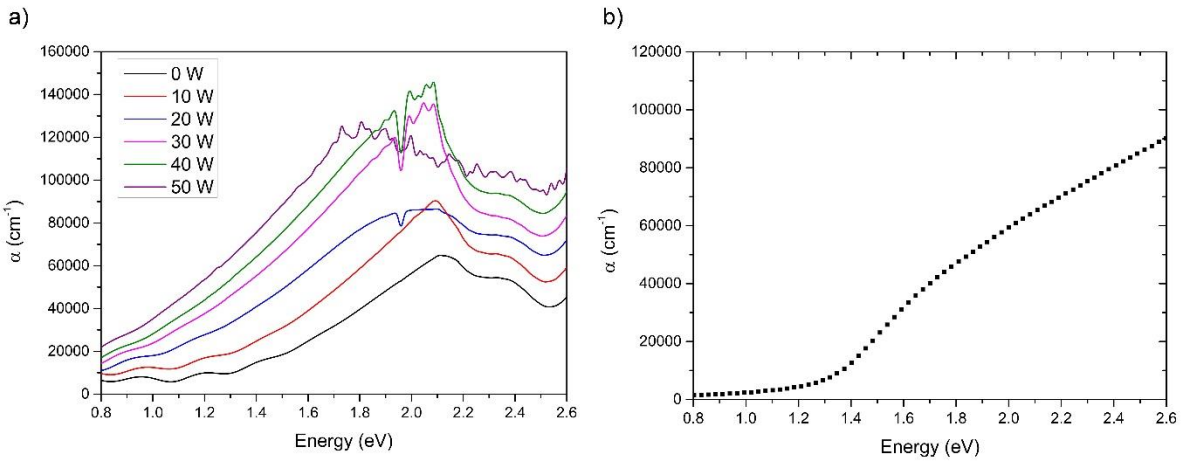


Figure III.21 : a) Coefficient d'absorption optique déduit des mesures de spectroscopie UV-visible pour des films de $ZnSnN_2$ déposés avec différentes puissances de polarisation. b) Coefficient d'absorption calculé de $ZnSnN_2$ à partir des prédictions ab-initio avec le package Wien2k.

Concernant l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction, les valeurs théoriques en fonction de l'énergie des photons sont représentées sur la figure III.22. Afin de les comparer avec les valeurs expérimentales des différents films données sur la figure III.19 à 730 nm, un indicateur a été placé sur la figure. À 730 nm, l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction calculés sont respectivement de 2,43 et 0,23. Les valeurs expérimentales d'indice de réfraction des films déposés à faible puissance de polarisation (10, 20 et 30 W) s'en rapprochent alors le plus (environ 2,55 sur la figure III.19). Il en est de même pour le coefficient d'extinction, la valeur la plus proche expérimentalement obtenue correspond au film déposé à une polarisation de 10 W (environ 0,2 d'après la figure III.19).

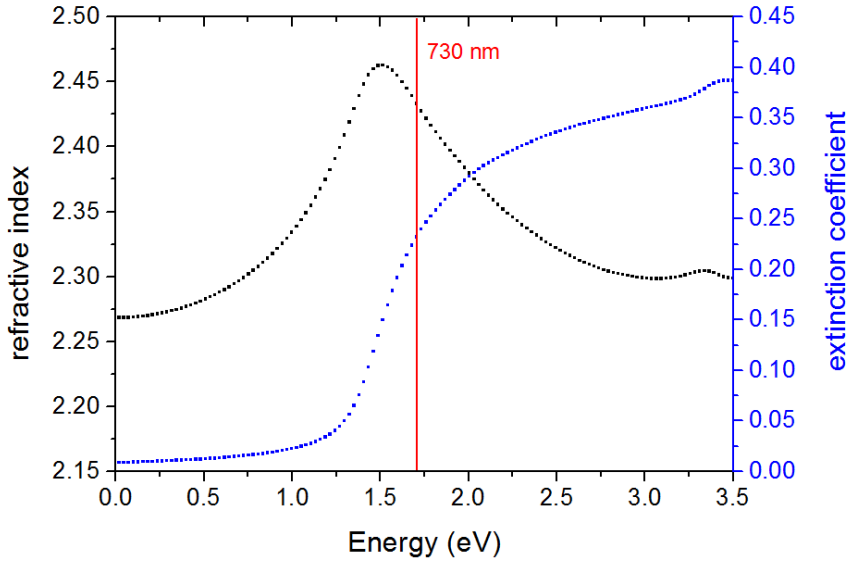


Figure III.22 : Indice de réfraction et coefficient d'extinction du $ZnSnN_2$ calculés en fonction de l'énergie à partir de la modélisation ab initio.

En conclusion, l'effet de la polarisation du substrat sur les propriétés optiques des films est positif du fait de la diminution de l'énergie de bande interdite apparente. Il est cependant difficile d'expliquer et de relier la diminution en oxygène à l'amélioration des propriétés optiques.

III.4.6 Étude des propriétés électriques des films de $ZnSnN_2$

Les propriétés électriques ont été étudiées par sonde à effet Hall à température ambiante et par des mesures I-V en configuration coplanaire à différentes températures ; elles sont résumées dans le tableau III.6. Ces mesures fournissent des informations sur le type de porteurs (n ou p), sur la concentration et la mobilité des porteurs libres ainsi que sur l'énergie d'activation. Le type n bien connu pour $ZnSnN_2$ a été confirmé pour tous les films. La concentration en porteurs de charge des films minces de $ZnSnN_2$ déposés avec polarisation présente une valeur minimale de 1,1 x 10^{17} cm^{-3} pour une puissance de polarisation de 20 W, ce qui est inférieur de presque un ordre de grandeur à celle obtenue sans polarisation du substrat. Ce résultat confirme l'hypothèse énoncée dans le paragraphe précédent : la concentration en électrons (porteur de charge de type n) dans la bande de conduction a été réduite par l'ajout d'une polarisation pendant le dépôt. La mobilité électronique, μ, montre également un maximum à 20 W avec une valeur élevée de 40 $cm^2.V\text{-}1.s^{-1}$. La conductivité diminue de 1,43 à 0,25 $S.cm^{-1}$ pour des valeurs de puissance de polarisation allant de 0 W à 30 W puis augmente jusqu'à 0,57 $S.cm^{-1}$ à 50 W.

Tableau III.6 : Résultats des mesures d'effet Hall sur substrat de silicium en fonction de la puissance de polarisation appliquée. Les valeurs d'énergie d'activation sont déduites des expériences I-V en fonction de la température en configuration planaire.

P_b (W)	Type	n (cm^{-3})	σ ($S.cm^{-1}$)	μ ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)	E_a (meV)
0	n-type	$(3,30\pm2,23)\times10^{18}$	1,47±0,01	2,8±1,1	38±1
10	n-type	$(1,13\pm0,22)\times10^{18}$	2,22±0,01	12,6±2,5	63±1
20	n-type	$(1,07\pm0,02)\times10^{17}$	0,68±0,01	39,6±0,6	88±1
30	n-type	$(2,25\pm0,06)\times10^{17}$	0,25±0,02	6,9±0,2	94±1
40	n-type	$(1,34\pm0,37)\times10^{18}$	0,26±0,02	1,2±0,3	105±1
50	n-type	$(5,05\pm0,32)\times10^{17}$	0,57±0,01	7,0±0,5	98±1

Les propriétés électriques de $ZnSnN_2$ ont été étudiées dans la littérature et varient dans une large gamme. En 2013, Lahourcade *et al.* publient une première approximation de la concentration en porteurs de charge sur des films pulvérisés en RF variant de ~5 x 10^{19} cm^{-3} à ~1 x 10^{21} cm^{-3} [19]. La même année, Feldberg *et al.* ont obtenu des films de $ZnSnN_2$ déposés par PAMBE avec une densité d'électrons libres allant de ~3 x 10^{20} cm^{-3} à ~1 x 10^{21} cm^{-3}, et ont rapporté une mobilité de 10 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ [21]. Enfin, en 2016, Qin *et al.* ont réussi à diminuer la concentration de porteurs, des films en pulvérisation magnétron DC, à ~7 x 10^{17} cm^{-3} après un post recuit à 350°C[71]. Enfin, quelques études ont montré que les propriétés électriques étaient plus favorables à une sur stœchiométrie en zinc avec notamment une densité de porteurs plus faible[60,67]. En comparaison avec les données

issues de la littérature, nous pouvons affirmer que le procédé de dépôt avec une tension de polarisation permet de réduire de manière conséquente la densité de porteurs des films lorsque la puissance est de 20 W.

Néanmoins, en raison de l'évolution rapide des propriétés électriques des échantillons, observée sous exposition à l'air, la reproductibilité des résultats dans le temps reste un problème qui n'est pas traité dans la littérature.

La conductivité de tous les échantillons a également été déterminée à température ambiante par des mesures I-V en configuration coplanaire. L'évolution de la conductivité en fonction de la puissance de polarisation est en bon accord avec les mesures d'effet Hall (figure III.23).

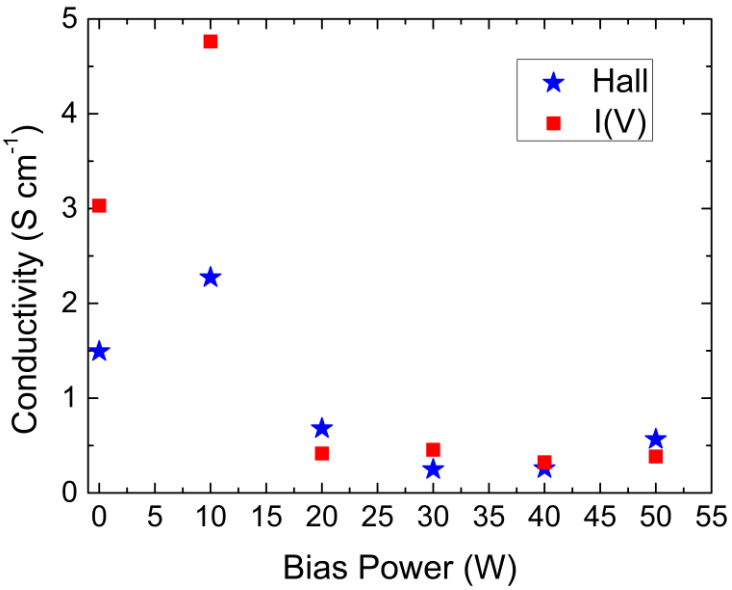


Figure III.23 : Évolution de la conductivité à température ambiante des films de $ZnSnN_2$, avec la puissance de polarisation, mesurée par effet Hall (étoiles bleues) et par méthode I-V (carrés rouges).

Ensuite, des mesures de conductivité en température ont été réalisées dans la gamme de 200 à 450 K avec un pas de 10 K. Pour toutes les températures, un comportement ohmique des contacts a été observé permettant une faible résistance de contact justifiant un bon fonctionnement du dispositif de mesure. Deux mécanismes de conduction différents ont été trouvés. En dessous de 300 K, le mécanisme de conduction prédominant est en accord avec la théorie VRH (variable range hopping) observée dans les systèmes désordonnés. Dans ce cas, à basse température, la conduction électrique à trois dimensions se fait dans les états d'énergie localisés près du niveau de Fermi. La théorie VRH est caractérisée par une variation de la conductivité suivant l'équation de la loi de Mott[211] :

$$\sigma(T) = \sigma_{00}\, exp\left[-\left({}^{T}/_{T_0}{}^{1/4}\right)\right] \qquad (III.1)$$

La figure III.24 montre qu'effectivement, nous observons ce régime de transport à basse température dans les films étudiés. Au-dessus de 300 K, le chemin de transport dominant semble

être via les porteurs libres dans les états non localisés et la conductivité suit une loi d'Arrhenius[212] :

$$\sigma(T) = \sigma_0 \, exp\left[-(E_c - E_F)/k_B T\right] \qquad (III.2)$$

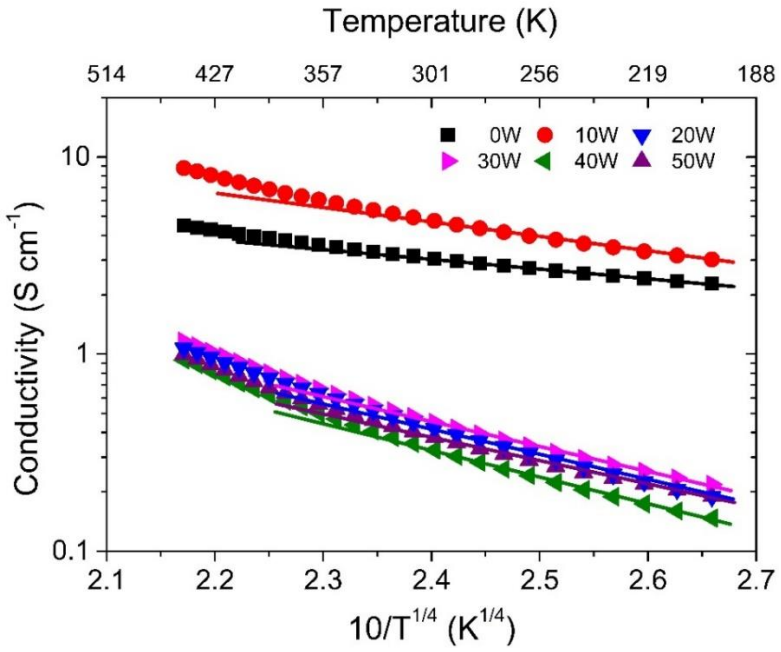


Figure III.24 : Conductivité des films de $ZnSnN_2$, déposés à différentes polarisations, mesurées de 200 à 450 K, en utilisant un pas de 10 K (symboles). Les lignes pleines correspondent à un ajustement de la région à basse température avec l'équation de Mott.

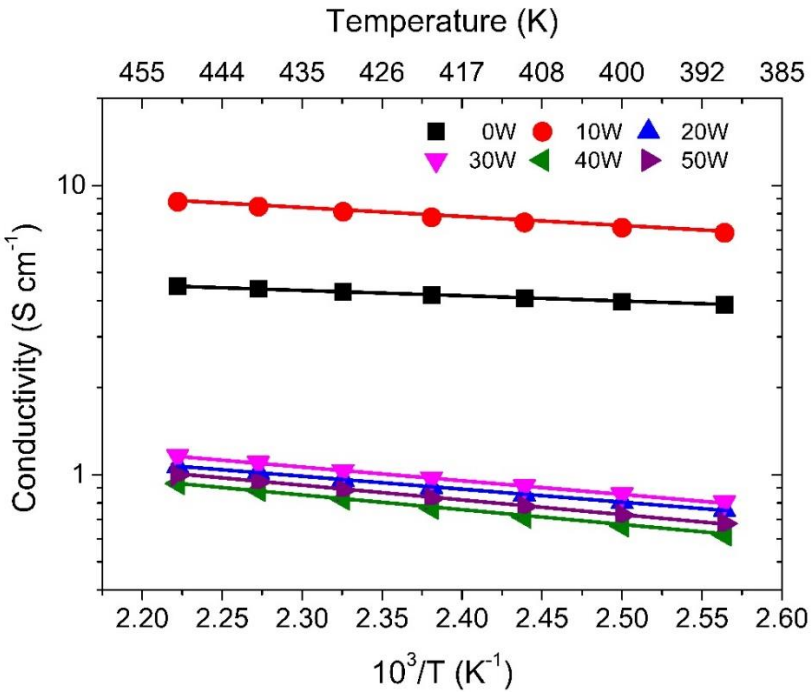


Figure III.25 : Graphiques d'Arrhenius de la conductivité des films, déposés à des polarisations de 0 à 50 W, à des températures comprises entre 370 et 450 K, avec un pas de 10 K (symboles). Les lignes solides correspondent à un ajustement avec la loi d'Arrhenius

Les films étant de type n, on peut extraire de cette mesure l'énergie d'activation $E_a = E_c - E_F$. La figure III.25 présente les variations de la conductivité des films en fonction de la température suivant une loi d'Arrhenius. Pour l'échantillon déposé sans polarisation, la conductivité présente une faible évolution avec la température avec une valeur E_a très faible de 40 meV alors que pour les échantillons déposés à des puissances supérieures à 20 W, une dépendance significative de la température est observée avec une valeur E_a autour de 0,10 eV (voir tableau III.6 et figure III.26). Dans cette gamme de puissances de polarisation, E_a reste constante, ce qui suggère un pincement du niveau de Fermi dû à la densité d'états dans les queues de bande. Ces résultats confirment les conclusions des mesures optiques, à savoir que pour 0 et 10 W, le niveau de Fermi est très proche de la bande de conduction, ce qui conduit à une forte population d'électrons induisant une absorption supplémentaire aux grandes longueurs d'onde, tandis que pour des puissances de polarisation de 20 W et plus, le niveau de Fermi se déplace plus profondément dans le gap, loin de la bande de conduction, supprimant cet effet.

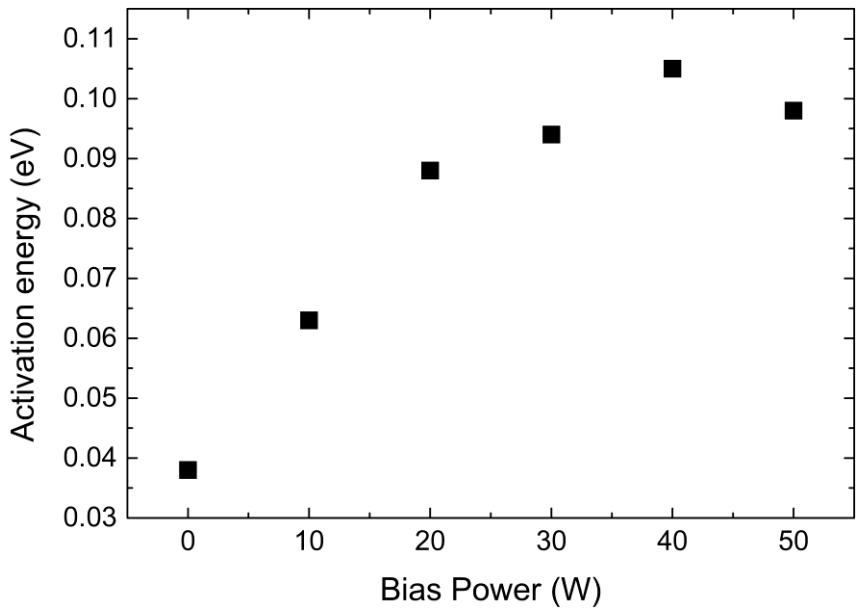


Figure III.26 :Évolution de l'énergie d'activation selon la puissance de polarisation

III.5 Premiers résultats sur l'effet de la tension de polarisation sur l'incorporation d'oxygène dans les films après leur synthèse

Afin de clore cette étude sur l'effet de la polarisation du substrat, la même méthode utilisée au paragraphe III.2.2 a été répétée avec un échantillon de $ZnSnN_2$ déposé avec polarisation. Cette méthode consiste à utiliser une sous-couche de Mg_3N_2 comme indicateur de l'oxydation des films de $ZnSnN_2$. Après avoir réalisé une étude complète avec différentes puissances de polarisation, l'utilisation d'une puissance de 20 W semble être la plus favorable pour obtenir les meilleures propriétés structurelles, optiques et électroniques. Nous avons donc réitéré l'expérimentation du paragraphe III.2.2 avec cette fois-ci un échantillon de $ZnSnN_2$ déposé avec une polarisation du

substrat de 20 W. Comme lors de la première expérience, l'échantillon a été stocké à, l'air pendant 2 jours.

La figure III.27 compare la réactivité vis-à-vis de l'air de deux sous-couches de Mg_3N_2 recouverte par un film de $ZnSnN_2$. Sur les photos de gauche, le film de $ZnSnN_2$ a été déposé sans polarisation alors que les photos de droites correspondent à un film de $ZnSnN_2$ déposé avec 20 W de polarisation. Les deux photos du haut ont été prises immédiatement à la sortie des échantillons de chambre de dépôt. Ils ont tous deux le même aspect et sont transparents. Les photos du bas ont été prises deux jours plus tard et l'on remarque clairement deux aspects complétement différents. Comme nous l'avions déjà signalé au paragraphe III.2.2, après deux jours, l'hydrolyse du nitrure de magnésium a conduit à la décohésion de la bicouche Mg_3N_2 + $ZnSnN_2$ déposée sans polarisation. Cependant, on observe un tout autre comportement pour la bicouche Mg_3N_2 + $ZnSnN_2$ déposée avec polarisation qui est restée presque intacte.

L'hypothèse que nous avions formulée au début de l'étude sur le film déposé sans polarisation se confirme, à savoir que l'oxygène a pu pénétrer via les joints de colonnes de la couche de $ZnSnN_2$ et oxyder la couche inférieure de Mg_3N_2. La densification de la couche de $ZnSnN_2$ en polarisant l'échantillon lors du dépôt a permis de limiter l'oxydation post-synthèse par une cinétique d'oxydation de la couche de Mg_3N_2 beaucoup plus lente.

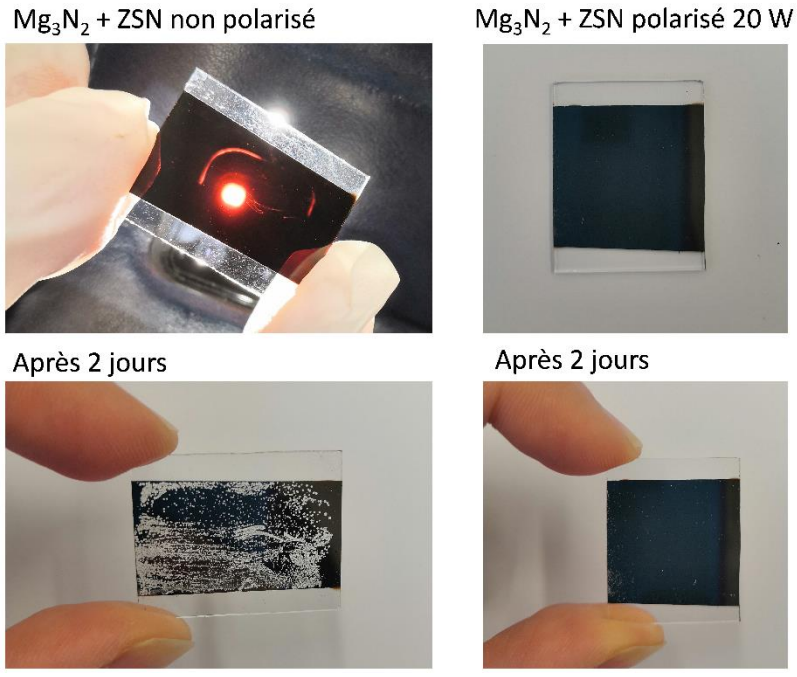


Figure III.27 : Suivi visuel et comparaison de l'oxydation des couches de $ZnSnN_2$ après la croissance par la réalisation de multicouche Mg_3N_2+ZSN non polarisée et polarisée, au cours du temps.

Ainsi en combinant l'utilisation de la polarisation du substrat et du dépôt d'une couche protectrice supérieure telle que l'AlN, il est certainement possible d'améliorer de façon efficace les propriétés

photoconductrices des couches minces de $ZnSnN_2$. La prochaine étape est donc d'optimiser cette couche protectrice afin d'étudier plus en détails les propriétés électriques et de transport du $ZnSnN_2$ et de s'affranchir d'éventuels oxydes parasites aux joints de grains des matériaux.

III.6 Discussion et conclusion

Des films de $ZnSnN_2$ ont été déposés à température ambiante avec un procédé de co-pulvérisation réactive et en appliquant différentes puissances de polarisation RF au substrat. L'influence de la puissance de polarisation sur la microstructure, la composition et les propriétés optoélectroniques des films minces a été mise en évidence par plusieurs techniques dédiées.

La détermination de la composition des films a montré que le titre atomique Zn/(Zn+Sn) est peu modifié par la variation de la puissance de polarisation du substrat. Tous les films présentent une microstructure colonnaire, bien cristallisée avec une forte orientation préférentielle selon la direction [001]. Le film le plus homogène notamment en terme de largeur de colonne accompagnée d'une grande taille de cristallites a été déposé à une puissance de polarisation de 20 W. Cette meilleure homogénéité s'accompagne d'une plus faible rugosité de surface observée par MEB et AFM ainsi qu'une diminution de la teneur en oxygène. En effet, les mesures EDS et WDS ont montré que la concentration en oxygène a été réduite par un facteur trois et que sa distribution dans la couche est aussi plus homogène, en particulier sans excès notable aux joints de grains. Ces résultats peuvent être expliqués par l'augmentation, avec la puissance de polarisation, de l'énergie des ions bombardant la surface pendant la croissance, entrainant de surcroit une densification du film de $ZnSnN_2$. Cette densification permet de limiter l'oxydation post synthèse des films.

Cependant, la structure exacte du matériau (orthorhombique ou wurtzite) est difficile à déterminer à partir de la diffraction des rayons X. Nous avons effectué des calculs *ab initio* sur la structure la plus stable thermodynamiquement du matériau qui est une structure orthorhombique. Ces calculs théoriques ont prédit une énergie de bande interdite de 1,37 eV. La comparaison avec les mesures optiques réalisées sur les différents films a permis de montrer que l'utilisation d'une polarisation permet de réduire l'énergie de bande interdite jusqu'à 1,34 eV. Une diminution de la transmittance aux grandes longueurs d'onde est observée pour les échantillons déposés sans ou à faible polarisation, 0 W et 10 W, qui peut être attribuée à des transitions intra-bandes. De plus, les courbes de coefficient d'absorbance en fonction de l'énergie photonique mettent clairement en évidence la présence de très grandes queues de bande indiquant que les films, bien que cristallisés, présentent un désordre structurel. L'indice de réfraction présente un minimum pour les films déposés avec des puissances de polarisation entre 10 à 30 W, ce qui est cohérent avec l'amélioration de la compacité du matériau dans la même gamme de puissances de polarisation.

Ces mesures optiques ont été complétées par des caractérisations électriques. Les mesures d'effet Hall montrent que tous les films sont des matériaux de type n. Le minimum de la concentration de porteurs libres (10^{17} cm^{-3}) ainsi que le maximum de la mobilité (40 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$) ont été mesurés

pour l'échantillon déposé à 20 W de puissance de polarisation. À partir des mesures I-V effectuées sous vide en fonction de la température, nous avons déduit l'énergie d'activation des films. Elle reste faible même si avec une polarisation supérieure à 20 W, elle atteint 0,1 eV. Ces très faibles énergies d'activation mesurées à faible polarisation appliquée suggèrent que les films déposés sont dégénérés. La bande de conduction est donc fortement peuplée et cela explique la diminution de la transmittance pour les longueurs d'onde élevées due aux transitions intra-bandes.

Pour conclure, nous avons constaté que pour une puissance de polarisation, de l'ordre de 20 W, toutes les propriétés des films sont améliorées. En comparant les valeurs d'énergie de bande interdite mesurées dans la littérature depuis une quinzaine d'années et obtenues sur des couches élaborées avec différentes méthodes de synthèse, les valeurs obtenues dans ce travail sont les plus proches de celles prédites (Figure III.18 et III.20a). Cependant, la puissance de polarisation ne minimise pas le désordre du matériau responsable de la présence de grandes queues de bande. En outre, de grandes valeurs de puissance de polarisation sont même responsables de la présence de phases désordonnées au début du dépôt. Ce désordre a certainement un impact sur les propriétés de transport et des travaux supplémentaires sont nécessaires à l'avenir pour mieux le contrôler. En effet, l'évolution avec la puissance de polarisation de la structure du matériau, orthorhombique, hexagonale voire un mélange des deux, combinée à une évolution du désordre, pourrait être une explication alternative de l'évolution du gap observé pour des polarisations de 0 W à 20 W ainsi que de 40 W à 50 W où l'énergie de bande interdite diminue de 1,42 eV à 1,34 eV. Malgré cette observation, l'utilisation de la puissance de polarisation a un impact positif sur la qualité du matériau. Les résultats encourageants concernant les propriétés optiques et électriques confirment que l'application d'une puissance de polarisation à température ambiante peut permettre à ce semi-conducteur d'atteindre les attentes prédites par les études théoriques préliminaires.

IV. *Chapitre 4 : Effet de la température de dépôt sur les propriétés de films de $ZnGeN_2$*

Table des matières

IV.1 Introduction 113

IV.2 Études préliminaires 114

IV.3 Paramètres d'élaboration des couches minces de $ZnGeN_2$ 118

IV.4 Résultats et discussion 119

IV.4.1 Structure des films de $ZnGeN_2$ pour différentes températures de dépôt 119

IV.4.2 Étude de l'évolution de la morphologie de surface des films de $ZnGeN_2$ 121

IV.4.3 Étude de la composition des films de $ZnGeN_2$ 123

IV.4.4 Caractérisations à l'échelle nanométrique des films de $ZnGeN_2$ déposés à différentes températures 126

IV.4.5 Propriétés optiques des couches minces de $ZnGeN_2$ 133

IV.5 Discussion et conclusion 142

IV.1 Introduction

Ce second chapitre de résultats est consacré à l'étude d'un autre composé de la famille Zn-IV-N_2 : $ZnGeN_2$, plus connu pour ses applications dans les LEDs mais aussi intéressant dans le domaine du photovoltaïque puisque c'est un semi-conducteur à large énergie de bande interdite. La maîtrise de la croissance de cet autre nitrure permet d'élargir la connaissance des propriétés optoélectriques de cette famille de composés. L'étude de ce matériau dans la littérature a montré des problématiques différentes de celles de $ZnSnN_2$. En effet, la cristallisation de ce système est beaucoup plus délicate et nécessite de déposer les films à haute température. Ceci pourrait impliquer des difficultés pour contrôler la stœchiométrie des films du fait de l'évaporation des atomes de zinc par rapport au germanium à des températures élevées. Dans l'objectif de vérifier l'impact potentiel de la température de dépôt sur la composition des films de $ZnGeN_2$, nous proposons un travail original sur les phénomènes se déroulant à différents stades de la croissance de couches minces par co-pulvérisation réactive. Une étude approfondie sur la microstructure des films déposés entre 100°C et 450°C accompagnée de mesures analytiques sur la composition chimique globale et locale sera menée et présentée dans la suite de ce chapitre. L'étude de ce matériau se fera donc à différentes échelles et des modèles seront proposés pour tenter d'apporter des réponses aux observations faites. Les propriétés optiques expérimentales et théoriques seront ensuite étudiées et discutées (figure IV.1).

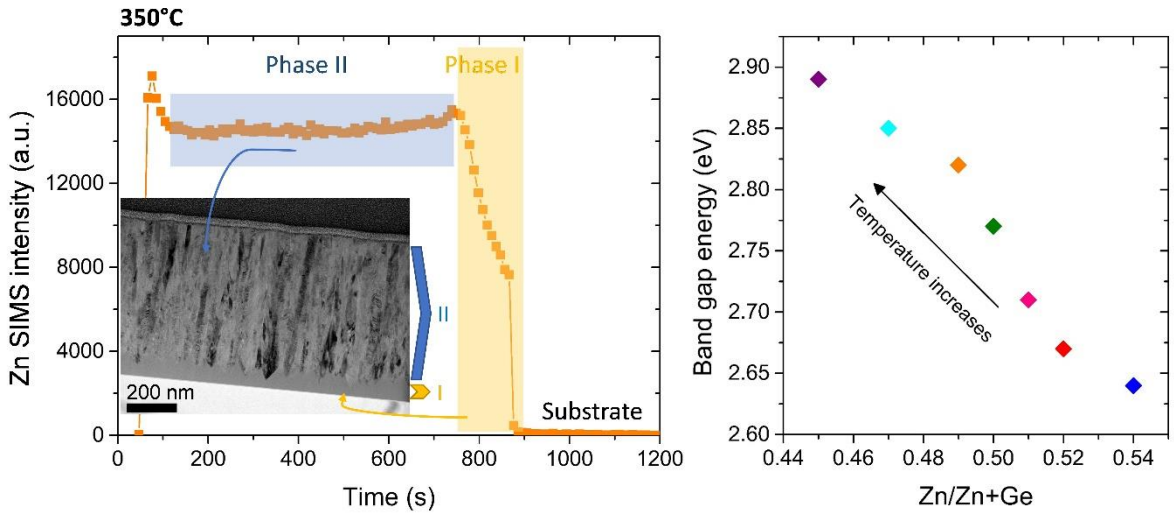


Figure IV.1 : Résultats marquants du chapitre montrant l'effet de la température du substrat sur la composition des films selon leur épaisseur, la morphologie et l'énergie de bande interdite des films de $ZnGeN_2$.

IV.2 Études préliminaires

Après avoir travaillé longuement sur le matériau $ZnSnN_2$, le procédé de dépôt a été transposé à ce composé de la même famille des semi-conducteurs Zn-IV-N_2. La seule différence principale correspond au changement du générateur relié à la cathode de germanium. Compte tenu de la faible conductivité électrique de Ge, nous avons utilisé un générateur radio fréquence (RF). Dans le logiciel pilotant la machine, la seule grandeur accessible est la puissance appliquée à la cible dans le cas de la polarisation RF de la cible de germanium. Par conséquent, l'ajustement de la stœchiométrie des films est plus délicat pour ce système. La première étape fut de déterminer les paramètres électriques pour obtenir à température ambiante des couches de $ZnGeN_2$ avec un titre atomique *r* = Zn/Zn+Ge proche de 0,50. La figure IV.2 présente les diffractogrammes des rayons X de couches minces issues du premier set d'échantillons (set 1) qui ont été déposées sur un substrat de verre. Les paramètres de dépôt et le titre atomique correspondant sont donnés dans le tableau IV.1. Quelle que soit la stœchiométrie, les diffractogrammes de ces films d'environ 800 nm d'épaisseur présentent une large enveloppe entre 20 et 40° correspondant à un signal caractéristique des matériaux amorphes.

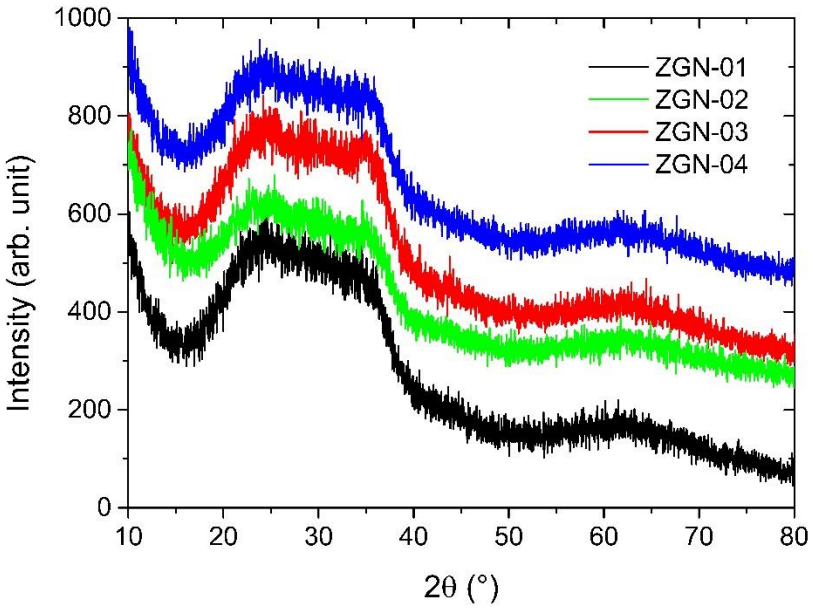


Figure IV.2 : Diffractogrammes RX de quatre couches minces de $ZnGeN_2$ de différentes compositions chimiques (r : titre atomique Zn/Zn+Ge) déposées sur un substrat de verre à température ambiante (cf. tableau IV.1 – set 1).

Par ailleurs, l'ajustement des paramètres électriques a permis de déterminer les conditions de dépôt pour obtenir un film quasi-stœchiométrique. Ces paramètres sont : 120 W appliqués à la cible de germanium et 0,07 A pour celle de zinc. Cependant, en réitérant le même dépôt une seconde fois avec ces paramètres, le titre atomique a été légèrement diminué. Cette observation montre que le contrôle de la stœchiométrie est plus difficile dans ce système du fait d'un réglage en puissance RF sur la cible de germanium et des faibles valeurs de courant sur la cible de zinc.

Tableau IV.1 : Paramètres de dépôt des films de $ZnGeN_2$ issus des deux premiers sets d'échantillons et stœchiométrie des films correspondante.

	Films ZGN	Puissance Ge (W)	Courant Zn (A)	Zn/Zn+Ge	Epaisseur (nm)
Dépôt set 1 à température ambiante	ZGN-01	130	0,06	0,42	807
	ZGN-02	130	0,07	0,45	818
	ZGN-03	120	0,07	0,49	843
	ZGN-04	120	0,07	0,47	831
Dépôt set 2 en température	ZGN-450°C	120	0,07	0,38	/
	ZGN-600°C	120	0,07	0,26	/

Un second set (set 2) a ensuite été fabriqué en appliquant différentes températures sur le molyblock afin d'apporter de l'énergie supplémentaire aux atomes pulvérisés et favoriser la cristallisation du film. Par rapport aux échantillons du set 1, la durée de dépôt a été réduite d'un facteur et les épaisseurs des films sont de l'ordre de 250 nm. Les diffractogrammes RX des composés déposés entre 200°C et 600°C sur substrat de silicium sont présentés sur la figure IV.3. Pour tous les films, seuls les pics de diffraction correspondant au substrat sont visibles, ce qui indique que l'augmentation de la température de dépôt ne permet pas d'apporter l'énergie nécessaire pour que les couches minces puissent cristalliser. Ce résultat est assez surprenant puisque dans de nombreuses études précédentes, la réalisation de film assisté thermiquement est généralement la méthode la plus utilisée pour la croissance de $ZnGeN_2$ (*cf.* paragraphe I.4.1). La vérification du titre atomique a tout de même été réalisée par EDS pour deux échantillons : 450°C et 600°C (tableau IV.1). Ces deux composés sont sous-stœchiométriques : 0,38 et 0,26 respectivement. Ce résultat peut expliquer la non cristallisation des films malgré l'utilisation d'une activation thermique pendant la croissance.

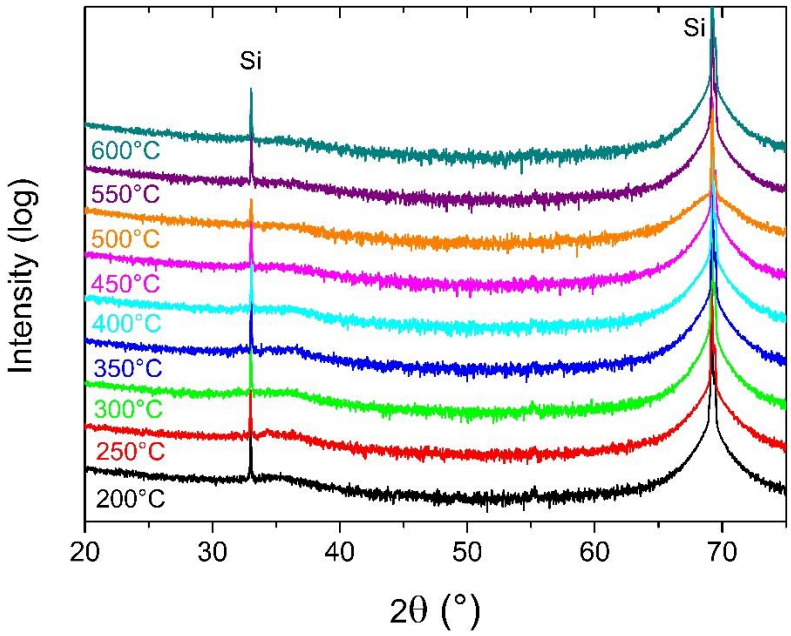


Figure IV.3 : Diffractogrammes RX pour les composés $ZnGeN_2$ déposés à différentes températures sur substrat de silicium (cf. tableau IV.1 – set 2).

Par ailleurs, en augmentant la température, le titre atomique en zinc diminue fortement, ce qui laisse à penser qu'une partie du zinc se vaporise et ne s'incorpore pas dans la structure comme ont pu l'observer Karim *et al.*[116] dans leur étude combinatoire. Ce point sera discuté dans la partie IV.3 de ce manuscrit.

Un second axe de recherche a été de polariser en RF les substrats pour apporter d'une manière différente de l'énergie aux atomes pulvérisés. Deux films ont été réalisés en appliquant 20 et 50 W de polarisation à un substrat de silicium pendant la croissance de $ZnGeN_2$ à température ambiante. Les diffractogrammes RX présentés en figure IV.4 montrent que les films sont toujours amorphes même après l'application d'une polarisation. La composition des films est donnée par le tableau IV.2 et indique que les composés sont encore une fois de composition sous-stœchiométrique en zinc et qu'en augmentant la puissance de polarisation le titre atomique en zinc diminue. On peut supposer que la température liée à l'énergie des atomes arrivant sur le substrat en polarisant à haute puissance est suffisante pour qu'une partie des atomes de zinc ne s'intègre pas au film.

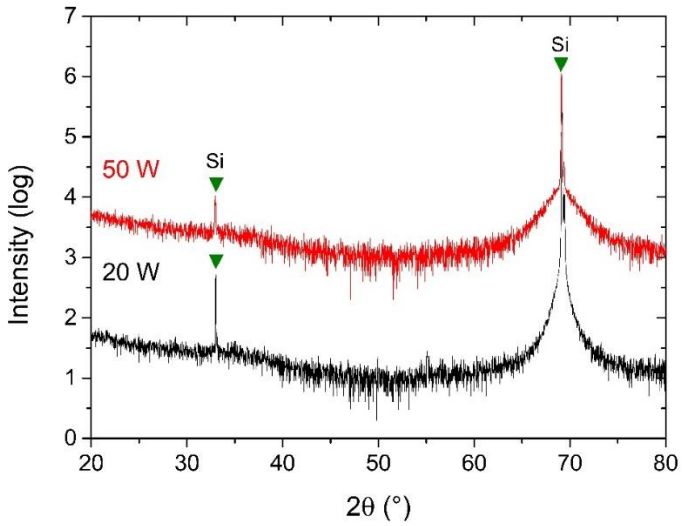


Figure IV.4 : Diffractogrammes RX pour les composés $ZnGeN_2$ déposés à deux valeurs de polarisation du substrat et à température ambiante sur silicium (cf. tableau IV.2).

Tableau IV.2 : Paramètres de dépôt des films de $ZnGeN_2$ déposés à température ambiante et avec polarisation du substrat et stœchiométrie des films correspondante.

Films ZGN	Puissance Ge (W)	Courant Zn (A)	Polarisation (W)	Zn/Zn+Ge
ZGN-20	125	0,07	20	0,44
ZGN-50	125	0,07	50	0,40

Ces informations nous indiquent donc que la gamme de compositions pour obtenir le $ZnGeN_2$ cristallisé n'est pas très large et que le titre atomique en zinc varie lorsqu'on applique une puissance de polarisation ou un chauffage du substrat.

IV.3 Paramètres d'élaboration des couches minces de $ZnGeN_2$

Les couches minces de $ZnGeN_2$ ont été déposées par co-pulvérisation magnétron réactive à différentes températures de substrat (T_{sub} allant de 100 jusqu'à 450°C) en utilisant deux cibles métalliques de Zn et Ge (puretés supérieures à 99,9 %) dans une atmosphère d'azote pur (figure IV.5). Le diamètre des cibles est toujours de 2,00" et d'épaisseur de 0,125", la distance entre les cibles et le porte-substrat est fixée à 9 cm. Le porte-substrat est un bloc de molybdène inconel rotatif sur lequel les substrats (silice fondue et silicium) sont fixés et chauffés entre 100 et 450°C par pas de 50°C. Comme nous l'avons détaillé dans la partie II.2.1.6, une étude complète a été réalisée avant de commencer les travaux en température afin d'obtenir des valeurs de PID en adéquation avec le système étudié. Par la suite les valeurs indiquées font référence à la température de consigne. Après avoir nettoyé et séché les substrats, une première étape de décapage *in situ* de la surface des substrats à l'aide d'un plasma radiofréquence (50 W, 10 min) Ar/N_2 (avec un rapport de débit volumique de 1/3) a été réalisée. Pendant le procédé de croissance, la pression totale a été maintenue à 1 Pa avec un débit d'azote de 30 sccm. Comme la gamme de stœchiométrie est très étroite pour obtenir des composés cristallisés, il est important d'ajuster les paramètres de polarisation des cibles juste avant d'effectuer la série de dépôt. Quelle que soit la température de dépôt, les cibles ont été polarisées avec un courant continu de 0,07 A pour la cible de Zn et une puissance RF de 125 W pour la cible de Ge. Dans ces conditions, la vitesse de dépôt pour $ZnGeN_2$ est d'environ 1,6 µm/h. La durée de dépôt est de 30 minutes. Enfin, les échantillons n'ont pas été stockés sous-vide après chaque dépôt car ils sont moins sensibles à l'oxydation que $ZnSnN_2$.

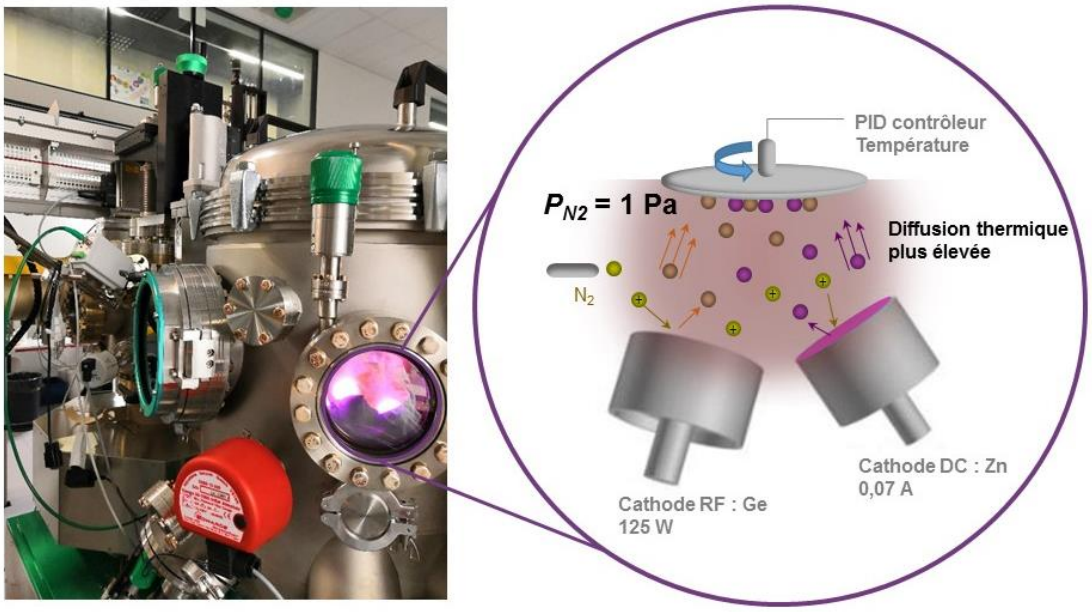


Figure IV.5 : Représentation réelle et schématique de la chambre de co-pulvérisation magnétron réactive avec une cathode alimentée en DC (Zn) et une autre en RF (Ge) avec contrôle de la température du substrat.

IV.4 Résultats et discussion

IV.4.1 Structure des films de $ZnGeN_2$ pour différentes températures de dépôt

La première étude cristallographique est réalisée sur des films déposés sur silicium à des températures variant de 100°C à 450°C. Dans la suite de ce chapitre les durées de dépôt ont été multipliées par trois par rapport à l'étude préliminaire, on passe de 10 min (partie IV.2) à 30 min (partie IV.3). L'influence de la température sur la structure des dépôts a d'abord été étudiée par diffraction des rayons X (figure IV.6). Tout comme pour le composé $ZnSnN_2$, l'ordre du sous-réseau cationique donne lieu à deux structures possibles qui sont orthorhombique (ordonnée) et wurtzite (désordonnée). Les diffractogrammes suivants sont indexés selon une structure wurtzite hexagonale de type ZnO ($P6_3mc$). En effet, nous n'observons pas de dédoublement de pics qui pourraient correspondre et justifier une structure orthorhombique comme rapporté dans les travaux de Haüsler *et al.*[112] sur des échantillons de poudre. La cristallisation des films de $ZnGeN_2$ commence à partir de 150°C avec trois pics correspondants aux plans (101), (102) et (103) pour des valeurs de 2θ égales respectivement à 36,46, 47,67 et 62,60°. Lorsque la température augmente jusqu'à 350 °C, on observe une meilleure cristallisation des films avec une intensité plus importante du signal. Pour des valeurs de températures supérieures, l'intensité des pics de diffraction décroît.

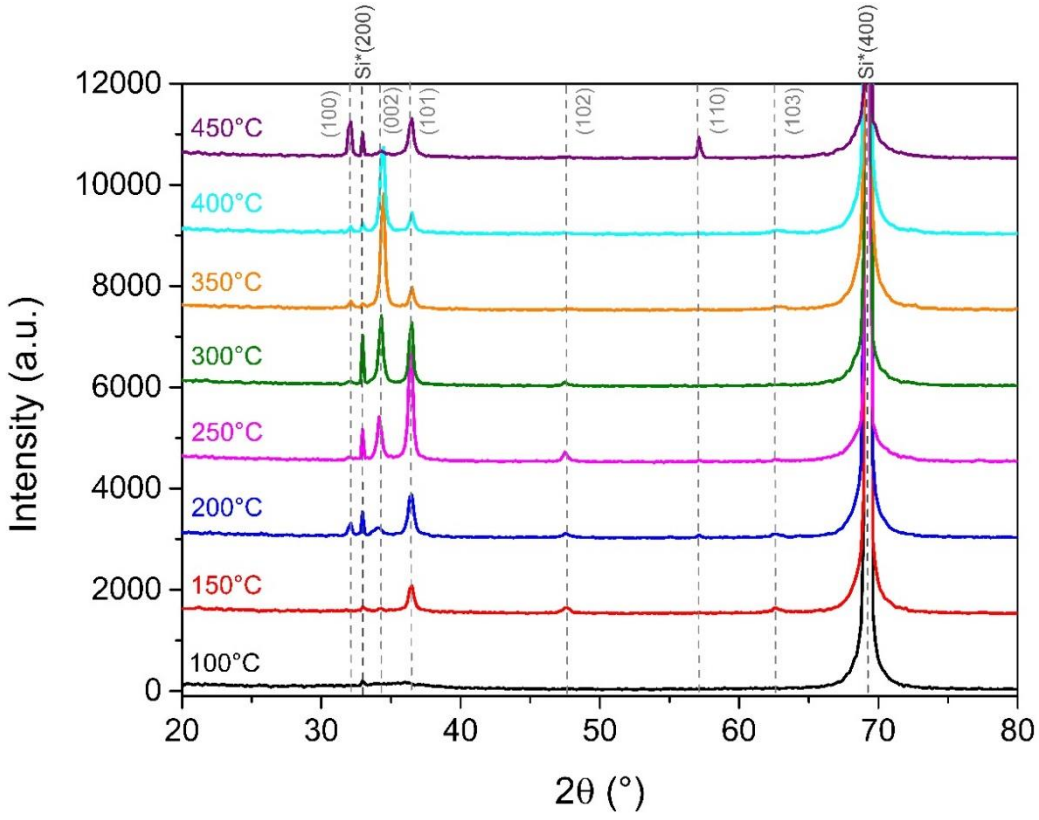


Figure IV.6 : Diffractogrammes RX pour les composés $ZnGeN_2$ déposés à différentes températures sur substrat de silicium. L'indexation correspond à une structure wurtzite hexagonale ($P6_3mc$).

Le matériau est polycristallin avec une orientation préférentielle qui n'est pas systématiquement la même en fonction de la température de dépôt. L'intensité du pic (101) augmente jusqu'à 250°C avec l'apparition de pics correspondants aux plans (100) et (002) respectivement à 32,12 et 34,16°. Puis le pic le plus intense devient celui correspondant au plan (002) avec un maximum observé pour le film déposé à 350°C. Le film dont la température du substrat étudiée est la plus élevée (450°C) a une orientation différente avec trois pics principaux correspondants aux plans (100), (101) et (110) à 2θ égal à respectivement 32,06, 47,67 et 57,12°. La figure IV.7a est un agrandissement des diffractogrammes dans la gamme 28° – 42° où l'on retrouve les trois pics caractéristiques de la structure hexagonale.

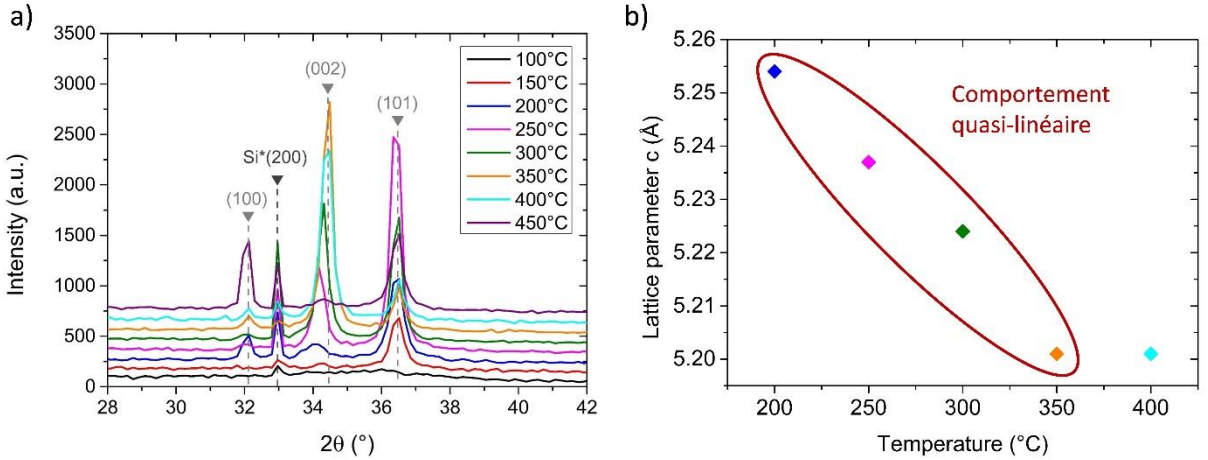


Figure IV.7 : a) Zoom sur la fenêtre angulaire 28-42° des diffractogrammes des rayons X des couches minces de $ZnGeN_2$ déposées avec des températures de substrat variant de 100 à 450°C. b) Représentation de l'évolution du paramètre de maille c en fonction de la température de dépôt.

À partir des données extraites de la figure IV.6, les paramètres de maille et les tailles de cristallites sont calculés et reportés dans le tableau IV.3, les valeurs grisées indiquent une moins bonne détermination des valeurs expérimentales du fait de la faible intensité du pic (002) dans ces films. Un décalage des pics dans la direction *c*, associé au plan (002), est alors constaté et la variation de ce paramètre est représentée en fonction de la température appliquée au substrat pendant la croissance (figure IV.7b). Une diminution quasi-linéaire de la valeur *c* de 5,254 à 5,201 Å est observée pour les températures de dépôt allant de 200°C à 350°C. Puis le paramètre de maille se stabilise ensuite à 400°C. Les valeurs du paramètre de maille *c* que l'on retrouve dans la littérature sont généralement inférieures à 5,20 Å pour des films de structure hexagonale : Kikkawa *et al.*[96] (*c* = 5,191 Å) et Zhu *et al.*[97] (*c* = 5,174 Å). Nous pouvons donc supposer que nos films de $ZnGeN_2$ sont initialement en compression. La taille des cristallites est calculée par l'équation de Scherrer avec un facteur *K* de 0,9. On remarque que la taille des cristallites est plutôt constante autour de 20 - 30 nm. Cette première indication est une première estimation, une étude plus poussée sera réalisée par microscopie électronique. Si l'on compare les résultats avec la littérature, Melamed *et*

al.[117] indiquent des tailles de grains comprises entre 10 et 50 nm ce qui montre une bonne adéquation des résultats.

Tableau IV.3 : Paramètres de maille déterminés à partir des diffractogrammes précédents (Figure IV.6) selon le modèle de la structure wurtzite $P6_3mc$ (type ZnO) et taille des cristallites.

	Paramètres de maille définis pour une structure de type ZnO $P6_3mc$							
T_{sub} (°C)	100	150	200	250	300	350	400	450
***a* (Å)**	/	3,221	3,221	3,226	3,224	3,219	3,217	3,219
***c* (Å)**	/	5,238	5,254	5,237	5,224	5,201	5,201	5,224
Taille de cristallites (nm)	/	19	16	23	28	27	23	20

IV.4.2 Étude de l'évolution de la morphologie de surface des films de $ZnGeN_2$

La figure IV.8 présente la morphologie de surface des échantillons de $ZnGeN_2$ déposés sur substrat de silicium en fonction de la température. Comme attendu, nous pouvons observer que l'augmentation de la température appliquée sur le substrat modifie la morphologie des films. L'analyse MEB de la surface des films ne met pas en évidence de larges porosités. L'augmentation de la température de dépôt induit un changement de la forme des grains qui peut être lié à l'évolution de l'orientation préférentielle du film révélée par DRX. En effet, dans un premier temps les films ont une morphologie facettée (figure IV.8a) avec une croissance qui se fait préférentiellement selon une direction. De plus les grains sont allongés et pointus (pyramidaux), structuration qui laisse supposer que la direction de croissance préférentielle peut être celle identifiée sur le diffractogramme DRX comme le pic de diffraction le plus intense : c'est-à-dire la direction [101]. Sur l'image du film préparé à 250°C, on observe une transition entre des grains facettés et non-facettés avec des grains plus arrondis en surface.

Puis en augmentant la température, les films semblent être plus denses en surface et le sommet des grains plus sphérique (non-facetté) et lisse, structuration que l'on peut appeler de type « chou-fleur » (figure IV.8c et d). De plus, entre 350°C et 400°C, on observe la même morphologie mais avec une taille de grains qui augmente avec la température. Il est alors difficile de donner une information sur l'orientation des grains dans ces films déposés à plus hautes températures. D'après la représentation schématique de Mahieu *et al.*[213] qui décrit les différentes morphologies et structures de croissance d'une couche mince par pulvérisation cathodique, la température permet aux particules de franchir la barrière de diffusion. Par conséquent, elles ont une mobilité suffisante pour s'organiser et se répartir en îlots cristallins.

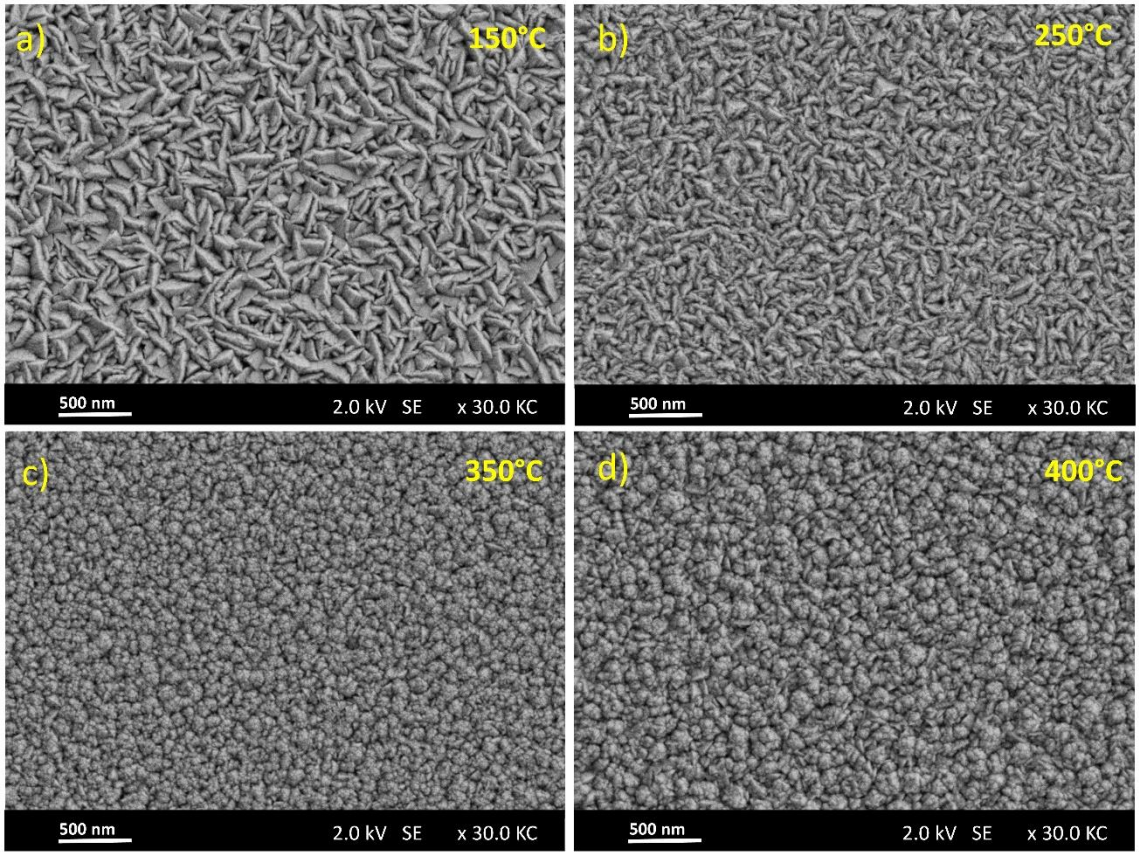


Figure IV.8 : Images MEB (électrons secondaires) de la surface des films $ZnGeN_2$ déposés à différentes températures : a) 150°C, b) 250°C, c) 350°C et d) 400°C.

Mahieu *et al.* proposent différents régimes de dépôt en fonction de la température de travail (figure IV.9). Chaque germe cristallin va d'abord croître selon sa propre orientation cristalline puis en augmentant la température, les particules ont assez d'énergie pour pouvoir diffuser d'un grain à l'autre. On observe alors une structure colonnaire et facettée en surface (zone T). Lorsque l'on augmente encore la température, les atomes chimisorbés diffusent et permettent une restructuration de la couche qui tend vers un équilibre thermodynamique stable. La morphologie de surface est moins facettée présentant une orientation préférentielle hors du plan (zone II).

Les différentes études réalisées dans la littérature montrent que la stœchiométrie a aussi une grande influence sur la morphologie de surface[116,118,126]. L'étude combinatoire du groupe d'A. Tamboli a révélé une différence de morphologie et de compacité des films en fonction du pourcentage de la composition en cations (r = Zn/Zn+Ge variant de 45 à 55 %) pour une même température de dépôt (par exemple 200°C)[117]. Ils observent notamment qu'une morphologie de surface facettée n'est obtenue que pour des échantillons non-stœchiométriques, riches ou pauvres en zinc.

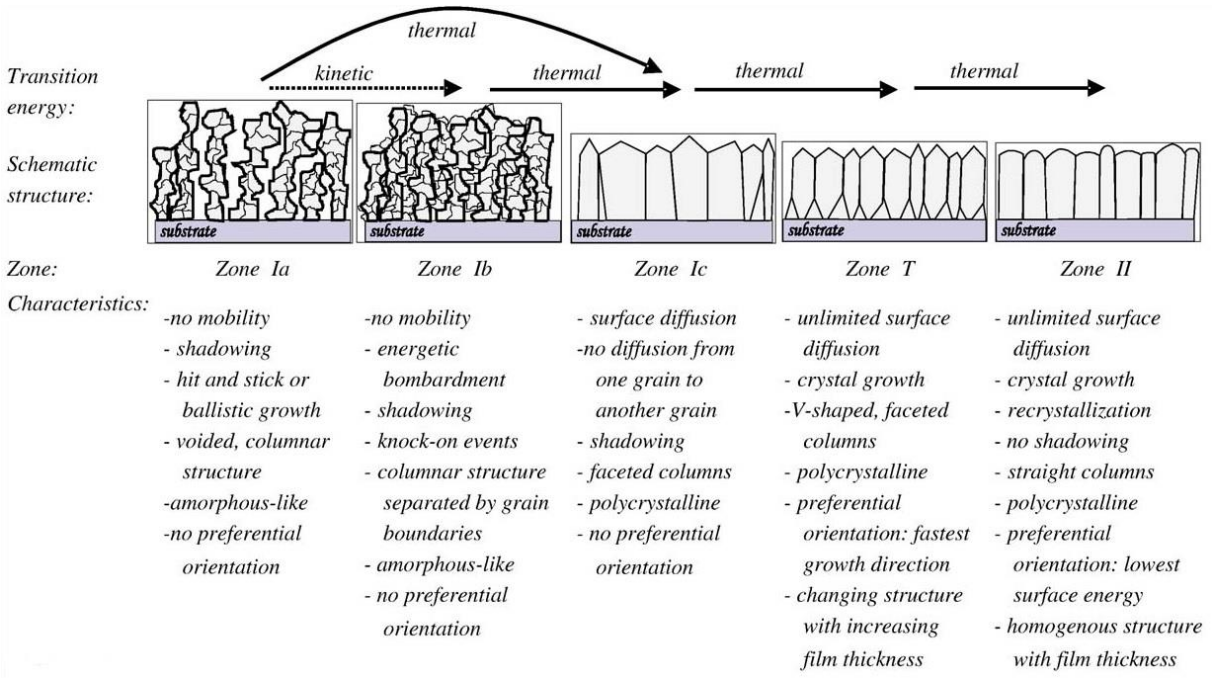


Figure IV.9 : Représentation schématique des différentes structures de croissance d'une couche mince par pulvérisation cathodique magnétron en fonction de la température ainsi que les caractéristiques associées[213].

IV.4.3 Étude de la composition des films de $ZnGeN_2$

L'étude de la composition de ces films a d'abord été menée par EDS afin d'en déterminer la stœchiométrie. Les résultats sont résumés dans le tableau IV.4 ci-dessous. Contrairement aux composés $ZnSnN_2$, ces échantillons n'ont pas été stockés sous-vide et les mesures ont été réalisées quelques jours après la synthèse et une seconde fois 2 mois après afin de vérifier une possible oxydation due au vieillissement des échantillons. Les films de $ZnGeN_2$ sont beaucoup plus stables et moins perméables à l'air que les films de $ZnSnN_2$ décrits dans le chapitre précédent car une bonne reproductibilité des mesures de composition est observée au bout de 2 mois. L'étude faite par la suite n'est donc pas axée sur la possible contamination à l'oxygène au contact de l'air ambiant du fait de sa faible teneur (< 3 at. %, *cf.* figure IV.10).

Nous pouvons tout d'abord remarquer que l'épaisseur des couches est inférieure au micromètre puisque le substrat de silicium est sondé. Les valeurs du tableau IV.4 prennent donc en compte la teneur en Si pour ne pas avoir une mauvaise approximation des composantes cationiques notamment le Ge. Pour des conditions de dépôt identiques (même pression et polarisation des cibles), une variation importante du titre atomique $\frac{Zn}{Zn+Ge}$ est mesurée en fonction de la température entre 0,54 et 0,45. Cette observation avait également été faite dans les travaux du groupe d'A. Tamboli puisqu'en augmentant la température, les librairies d'échantillons se déplaçaient vers des titres atomiques proches de 0,1[117].

Tableau IV.4 : Composition chimique des films de $ZnGeN_2$ déposés à différentes températures (mesures EDS au MEB Zeiss).

Température (°C)	**Concentration atomique** (at.%)					**Titre atomique**
	Zn	Ge	Si	N	O	Zn/Zn+Ge
100	20,2	21,5	8,8	49,5	/	0,48
150	21,9	19,9	8,7	47,5	2,0	0,52
200	22,0	18,6	10,4	45,6	3,1	0,54
250	22,3	21,3	7,2	47,7	1,6	0,51
300	20,3	19,9	10,6	47,1	1,7	0,50
350	20,5	21,5	7,8	47,4	3,2	0,49
400	19,3	21,5	9,2	48,0	2,2	0,47
450	17,3	21,2	11,6	48,0	1,9	0,45

Afin de mieux comprendre ce phénomène, la figure IV.10 regroupe l'évolution des concentrations de zinc, germanium, oxygène et du titre atomique en fonction de la température de dépôt. On remarque clairement que le titre atomique augmente jusqu'à 200°C puis diminue fortement en appliquant une température supérieure. Cette évolution du titre atomique peut simplement s'expliquer du fait que la pression de vapeur du zinc devient de plus en plus élevée avec la température, ce qui peut entrainer une vaporisation d'une partie des atomes de zinc déposés et entrainerait donc une diminution de la teneur en zinc dans les films. De plus, les autres concentrations, que ce soit celle en germanium ou en oxygène, ont des comportements différents et plus aléatoires. Ceci montre qu'elles n'ont pas d'influence majeure sur la variation du titre atomique et sur de possibles formations d'autres espèces comme un oxyde de zinc par exemple.

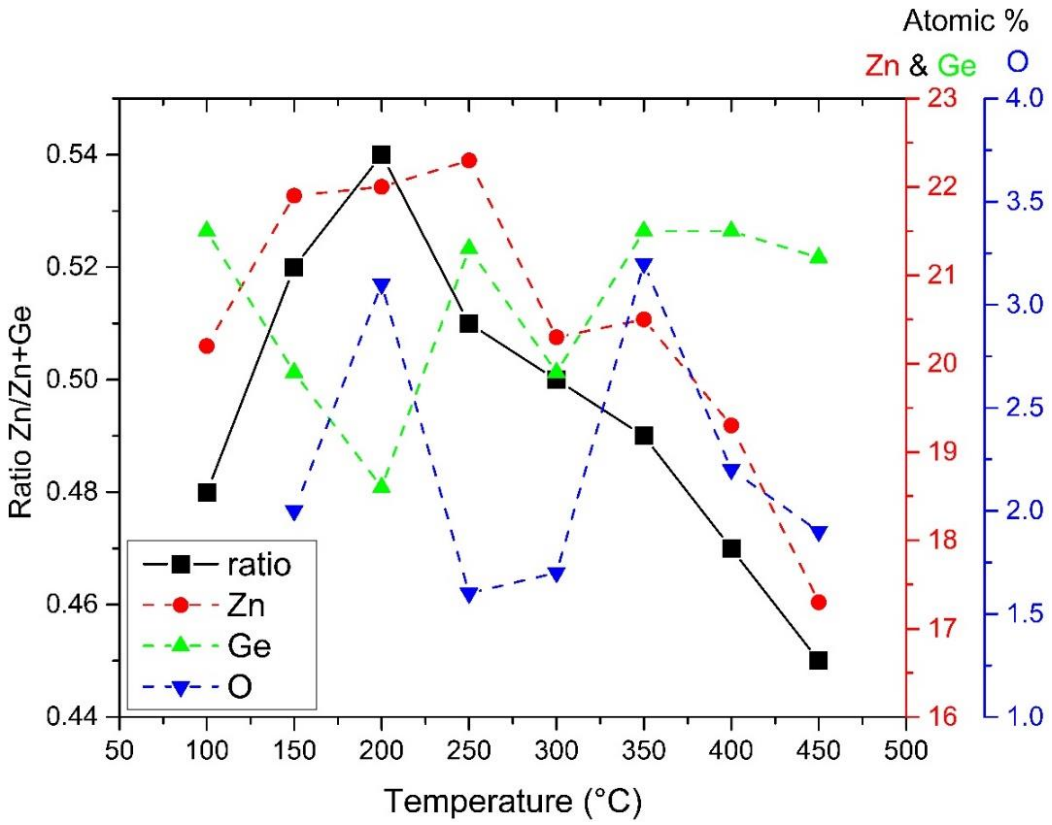
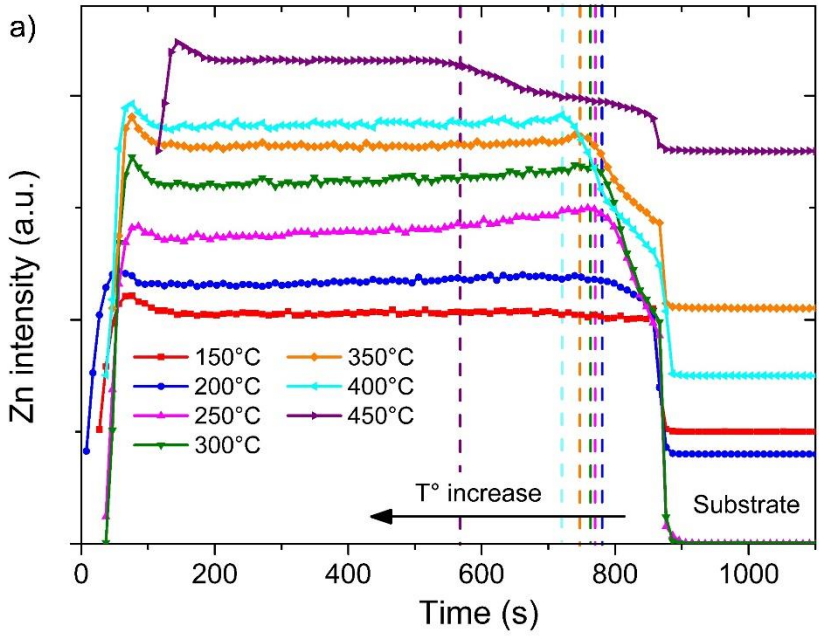


Figure IV.10 : Évolution de la composition des films de $ZnGeN_2$ en fonction de la température de dépôt. La courbe noire correspond au rapport métallique Zn/Zn+Ge (axe Y-gauche), les compositions atomiques en Zn, Ge et O sont données en % atomique (axe Y-droit).

Maintenant que nous avons mis en évidence une variation de la composition en fonction de la température probablement liée à la vaporisation du zinc. Des caractérisations complémentaires ont été effectuées par SIMS pour obtenir les profils de concentration du zinc en fonction de l'épaisseur du film (figure IV.11a). Les premiers points de la mesure ne sont pas caractéristiques des échantillons et proviennent du spectromètre, le signal se stabilise au bout d'environ 1 min. La première observation est que l'on distingue deux types de comportement : le film déposé à 150°C présente une intensité en zinc stable sur toute son épaisseur. En revanche, les films déposés à une température supérieure à 150°C montrent un profil divisé en deux parties où dans la première phase de croissance (à partir du substrat, c'est-à-dire à droite des profils), la concentration en zinc augmente graduellement jusqu'à arriver à une seconde phase de croissance où elle se stabilise. La démarcation entre ces deux zones est symbolisée par les droites verticales en pointillés. De plus, en augmentant la température, le temps nécessaire pour arriver à la phase stable est de plus en plus long.



Temperature (°C)	Time (s)
150	/
200	88
250	107
300	117
350	118
400	166
450	322

Figure IV.11 : a) Profil SIMS du zinc pour les films déposés à des températures comprises entre 150°C et 450°C, b) Intervalle de temps de mesure correspondant à la phase de stabilisation de la concentration en Zn.

Le temps d'analyse SIMS est relié à l'épaisseur des films, cependant une différence de vitesse de pulvérisation peut changer lorsque l'on modifie la composition dans le film. C'est pour cette raison que les valeurs indiquées dans le tableau de la figure IV.11b sont des intervalles de temps de mesure. En effet, l'intervalle de temps de mesure durant la phase I de croissance augmente avec la température. Ces informations apportent une nouvelle approche sur les phénomènes mis en jeu pendant la croissance. Les caractérisations microstructurales réalisées par la suite et présentées ci-après nous permettrons de comprendre la relation entre structure et composition et ainsi d'émettre des hypothèses sur les mécanismes de croissance.

IV.4.4 Caractérisations à l'échelle nanométrique des films de $ZnGeN_2$ déposés à différentes températures

IV.4.4.1 *Étude microscopique de la structure et de la morphologie des films de $ZnGeN_2$ en section transverse*

Les études de caractérisation par microscopie électronique en transmission ont été conduites sur des lames ultraminces usinées par FIB (section transversale) sur des échantillons déposés sur silicium à des températures de 150°C, 350°C et 450°C (figure IV.12). Tout comme pour $ZnSnN_2$, on retrouve la microstructure colonnaire des nitrures métalliques déposés en pulvérisation. La température de dépôt a une influence sur la largeur des colonnes. Tout d'abord une hétérogénéité de la taille des grains à 150°C est observée, comme pour $ZnSnN_2$. Elle varie selon l'épaisseur du film entre une dizaine jusqu'à une centaine de nanomètres. Cette hétérogénéité est à rapprocher de la morphologie de surface des films qui montre des grains de $ZnGeN_2$ de forme allongée (figure

IV.8a). La coupe FIB présente donc des colonnes coupées dans différentes directions. Avec l'augmentation de la température de dépôt, on observe une homogénéisation de la taille des colonnes qui est alors comprise entre environ 30 et 50 nm pour 350°C accompagnée d'une augmentation de la taille des grains comprise entre 100 et 200 nm pour 450°C. Ce constat est à nouveau en accord avec les observations MEB de surface qui montraient des grains de forme circulaire.

Une différence notable est observée sur la croissance cristalline du film à 150°C par rapport aux deux autres films puisque les colonnes commencent à croître dès l'interface entre le silicium et le film. Pour les couches minces déposées avec une température appliquée au substrat de 350°C et 450°C, une couche intermédiaire non-colonnaire est observée avant l'apparition des colonnes. Par ailleurs, comme la coupe transversale ne traverse certainement pas tous les cônes observés en leur centre il est difficile de déterminer avec exactitude où se fait la germination. Cependant, l'épaisseur moyenne de cette première phase de croissance augmente entre l'échantillon déposé à 350°C (50 à 100 nm) et 450°C (150 à 250 nm). Cette observation complète les résultats obtenus par mesure SIMS (*cf.* figure IV.11) qui laissaient entrevoir deux phases dans la couche dont l'épaisseur de la première augmentait avec la température de dépôt.

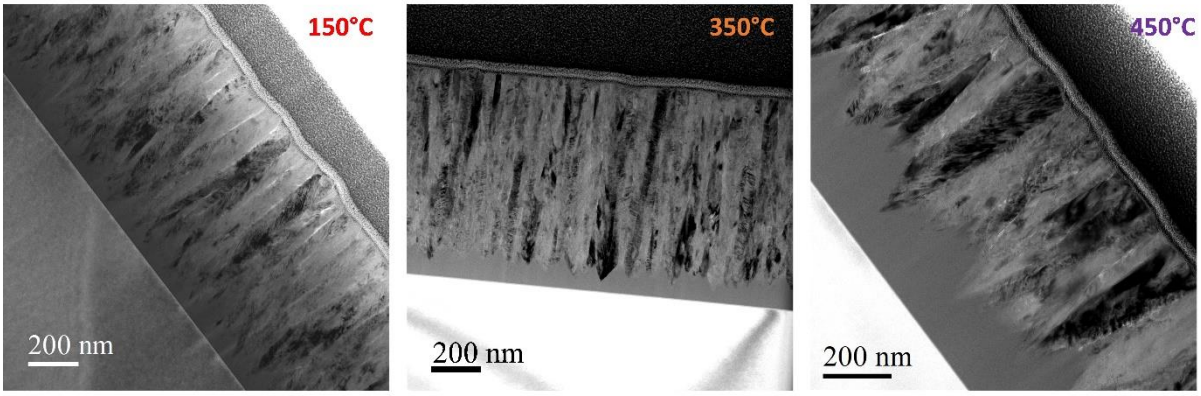


Figure IV.12 : Images MET (fond clair) de films d'environ 800 nm d'épaisseur déposés sur un substrat de silicium à différentes températures de dépôt : 150°C, 350°C et 450°C.

La structure des différentes couches a ensuite été étudiée par diffraction électronique sur le film déposé à 150°C (figure IV.13) et à 450°C (figure IV.14). La première figure IV.13 représente une transformée de Fourier rapide (FFT) de la zone observée (symbolisée par le carré orange) sur une image haute résolution d'une colonne en position de diffraction. Cette micrographie révèle aussi la différence d'orientation entre colonnes adjacentes puisqu'elles ne se trouvent pas en position de diffraction (clair). Le cliché de diffraction montre qu'il n'y a pas d'orientation préférentielle mais une direction de croissance identifiée perpendiculaire aux plans atomiques (matérialisée par le trait en pointillé sur la figure IV.13). Les réflexions s'indexent dans une structure hexagonale

$P6_3mc$ selon l'axe de zone [010], on retrouve notamment le plan identifié sur le diffractogramme DRX qui correspond à la distance interréticulaire de la tâche de diffraction (101).

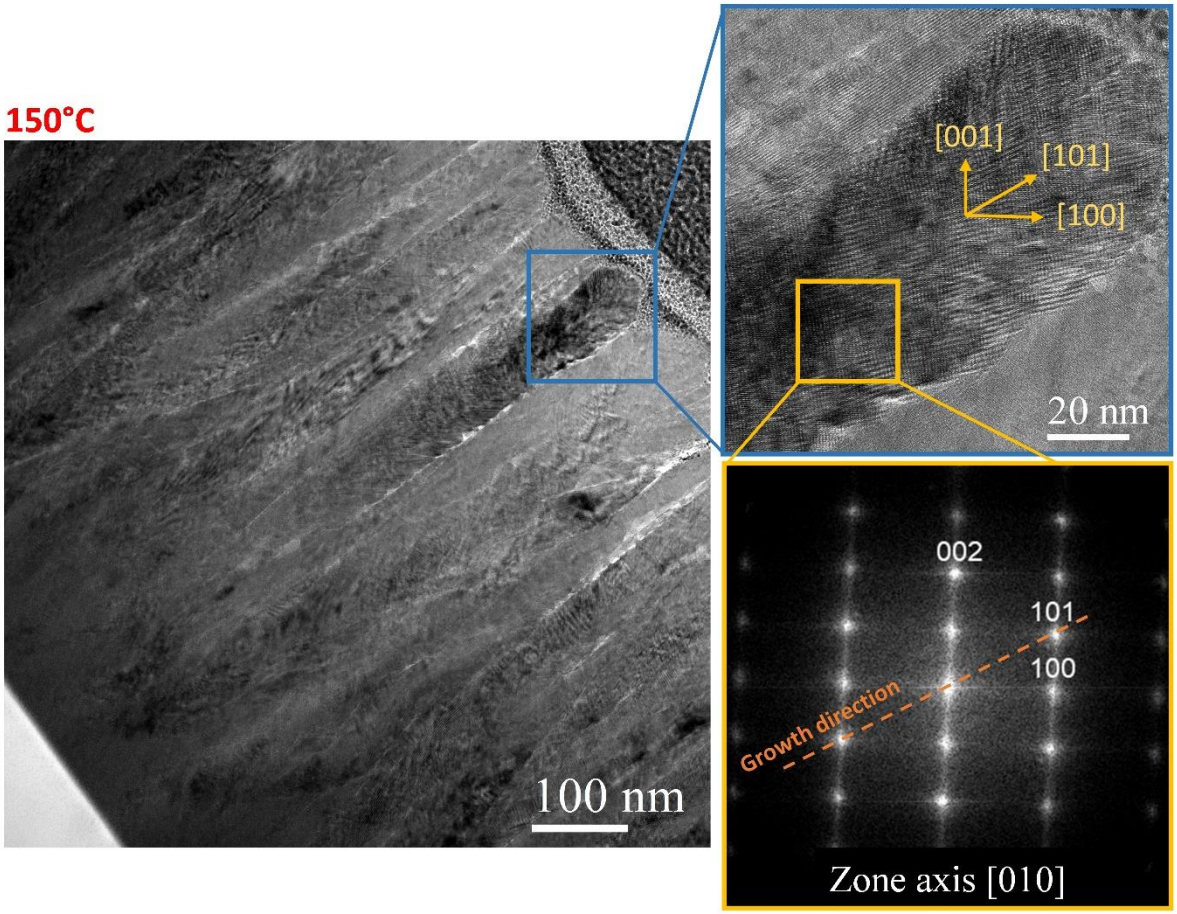


Figure IV.13 : Images MET en fond clair et à haute résolution du film déposé à 150°C à différentes échelles permettant de visualiser la colonne choisie pour l'analyse de diffraction électronique. La dernière image (bas-droit) est la FFT (Fast Fourier Transform) de la zone orange choisie le long de l'axe de zone [010].

Par comparaison, un cliché de microdiffraction a été réalisé sur deux zones différentes du film déposé à 450°C (figure IV.14). L'image réalisée en fond clair a permis d'observer une colonne entière se trouvant en position de diffraction dès le début de sa croissance. On remarque que l'on a bien deux domaines : le premier qui commence à l'interface avec le silicium est une phase amorphe qui se traduit par une figure de diffraction constituée d'anneaux diffus sans aucune tâche de diffraction qui pourrait éventuellement supposer la présence de nanocristaux. Par opposition le second domaine est une phase très bien cristallisée puisque les tâches de diffraction sont parfaitement distinctes sans présence d'anneaux. La diffraction électronique est indexée selon un axe de zone [001] d'une structure hexagonale. De plus, l'indexation des diffractogrammes RX est en très bon accord avec le cliché de diffraction électronique de la figure IV.14 (haut-droit). Cette colonne est parfaitement monocristalline car le cliché de diffraction est constitué de spots émanant d'une seule phase.

Par conséquent, ces caractérisations en microscopie électronique en transmission ont permis de confirmer et d'apporter de nouvelles informations sur la microstructure des films et l'effet de la température sur cette dernière. Notamment la présence de ces deux phases avec des proportions différentes selon la température de dépôt. En partant de l'interface, on observe une phase amorphe puis une phase de $ZnGeN_2$ cristalline.

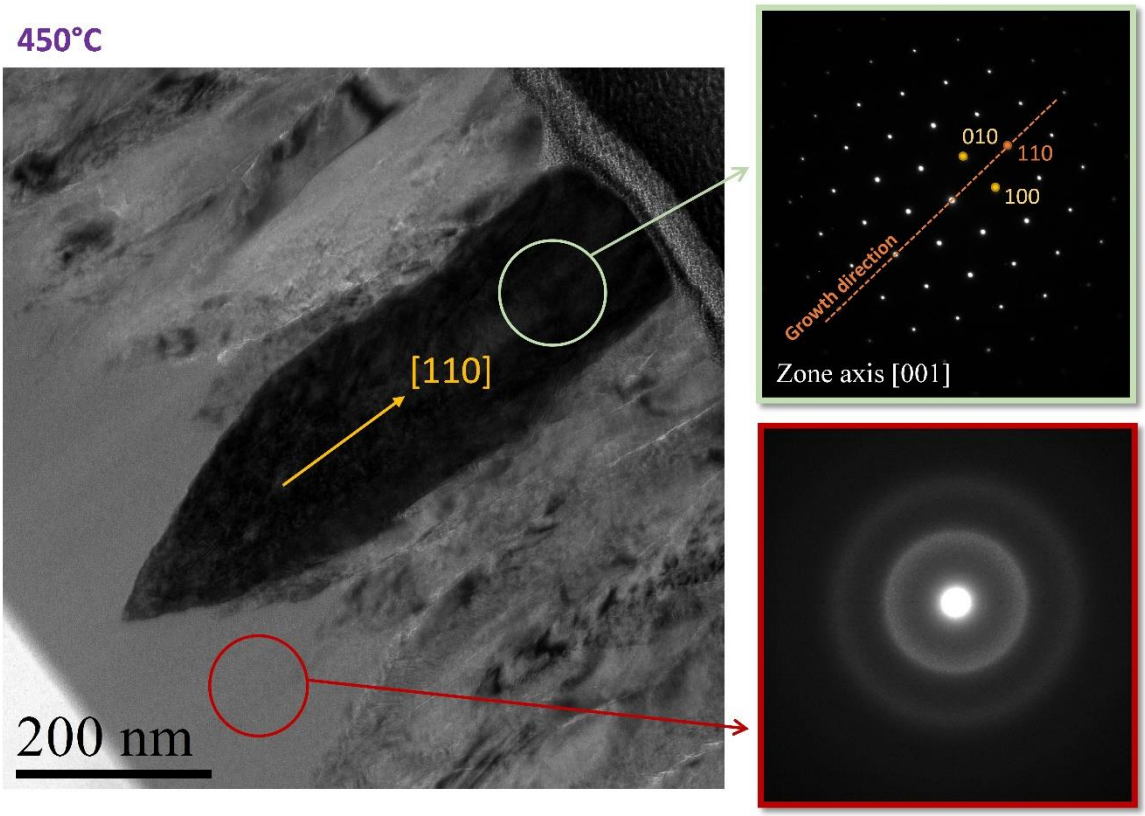


Figure IV.14 : Image MET en fond clair du film déposé à 450°C avec deux clichés de diffraction électronique dans deux domaines du film. La première (haut-droit) correspond à la diffraction d'une colonne selon l'axe de zone [001] et la seconde (bas-droit) correspond à la diffraction de la première phase de croissance.

IV.4.4.2 *Analyse de la composition locale des films de $ZnGeN_2$ en fonction de la microstructure*

En complément des observations faites par imagerie, les analyses en mode STEM vont nous permettent d'avoir des informations sur la répartition et la composition locale des différents éléments chimiques dans les films. La figure IV.15 illustre une cartographie EDS des éléments : O, N, Zn et Ge, dans le film déposé à 150°C avec un comptage long d'environ 1 heure pour une meilleure statistique. Grâce à cette durée de mesure élevée, nous pouvons remarquer que la composition du film est homogène sur toute l'épaisseur de ce composé en Zn, Ge et N. Néanmoins, la concentration en oxygène est inégalement répartie puisque aux joints de grains entre les colonnes sa proportion est plus importante. Tout comme pour le $ZnSnN_2$, une grande partie de l'oxygène viendrait de la pollution par des molécules O_2 et H_2O de l'atmosphère après la croissance des couches minces. Même si les mesures EDS au MEB ont révélé que la contamination par l'oxygène était moins importante dans les films de $ZnGeN_2$ par rapport à ceux de $ZnSnN_2$, on

remarque que le film déposé à 150°C est assez poreux pour observer cette accumulation de l'oxygène entre les joints de colonnes. Par ailleurs, cette observation n'est pas accompagnée d'une augmentation de Zn ou de Ge dans ces régions qui pourraient supposer la présence d'un oxyde métallique. Il est néanmoins important de souligner ici que l'oxydation des couches de $ZnGeN_2$ n'est pas la problématique majeure de ce matériau.

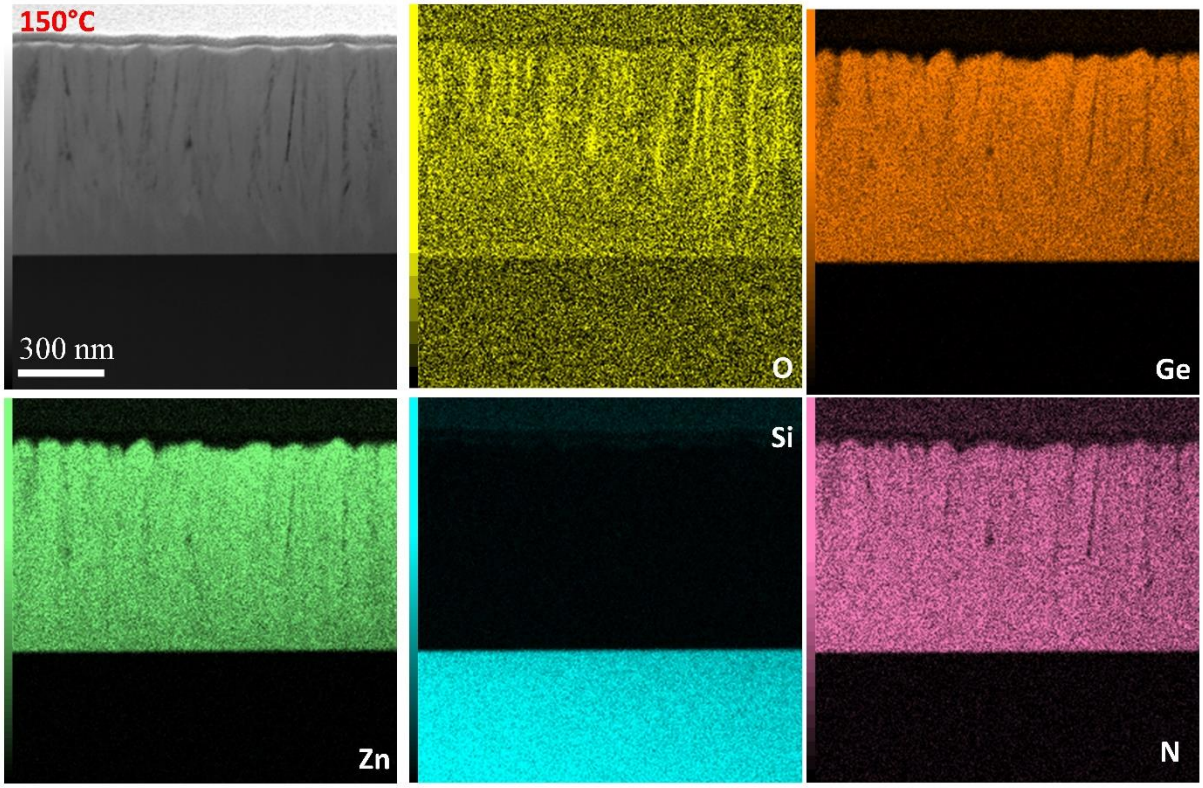


Figure IV.15 : Cartographies X des éléments O, Ge, Zn, Si et N dans le film déposé à 150°C avec l'image correspondante HAADF réalisée en mode STEM.

Des analyses EDS selon l'épaisseur du film ont également été réalisées sur la couche mince déposée à 450°C. La figure IV.16 regroupe le résultat des mesures effectuées. Ce résultat vient faire écho aux caractérisations SIMS de la partie précédente (IV.4.3). En effet, la différence de composition en éléments métalliques notamment le zinc nous avait amené à penser qu'il y avait deux domaines différents dans le film. En complément, on peut aussi spécifier que les phases amorphe et cristalline mises en évidence par diffraction électronique ont aussi des stœchiométries différentes. Le domaine amorphe qui constitue la première phase de croissance présente une concentration en zinc largement inférieure à celle du germanium, puis la teneur en Zn croît jusqu'à devenir proche de celle en Ge dans la zone colonnaire (zone matérialisée par le trait pointillé et le cercle orange figure IV.16), la concentration en zinc et germanium se stabilise alors. Si l'on trace maintenant, le titre atomique Zn/Zn+Ge des profils EDS verticaux réalisés sur les trois films à 150°C, 350°C et 450°C en fonction de l'épaisseur du film (figure IV.17), on retrouve le même type de variation que celui mis en évidence par SIMS. La cristallisation n'est possible que

lorsque le titre atomique se situe entre 0,46 et 0,53. En effet, tant que la concentration en élément métallique est en dessous de cette valeur de composition, le matériau ne cristallise pas.

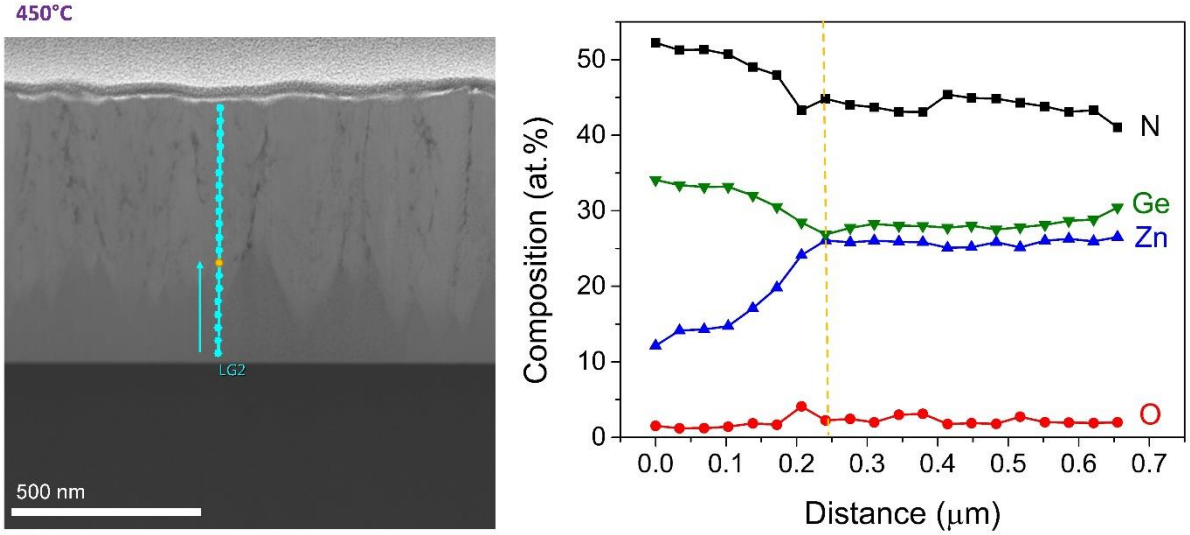


Figure IV.16 : Image HAADF en mode STEM du film déposé à une température de substrat de 450°C. Les points bleus sur la ligne de profil indiquent les positions des mesures EDS (gauche). Composition chimique atomique correspondante le long de la ligne (droite).

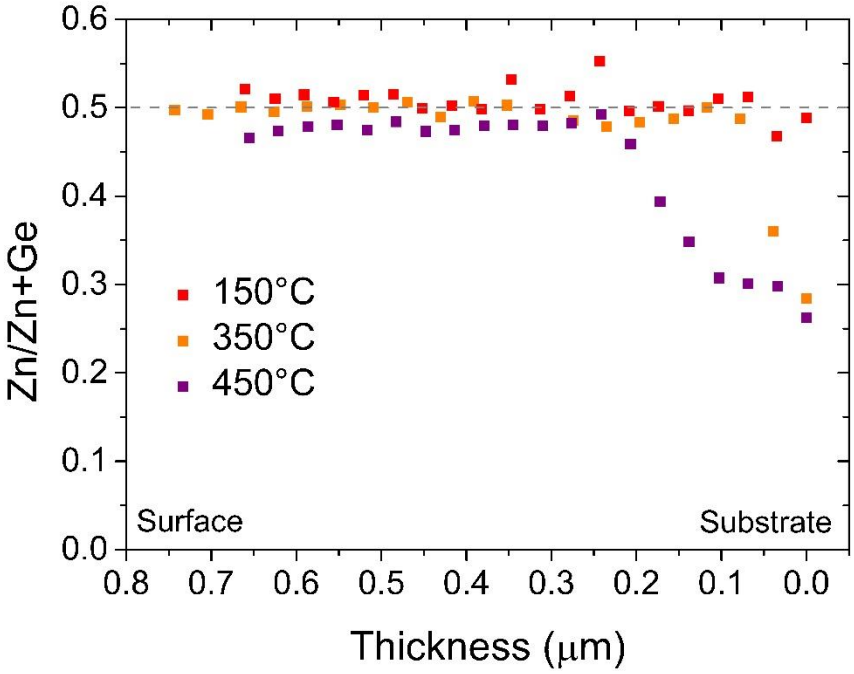


Figure IV.17 : Titre atomique Zn/Zn+Ge sur des profils verticaux de composition (cf. figure IV.16) pour des films déposés à trois températures différentes.

IV.4.4.3 *Discussion sur l'origine de la phase amorphe dans les films de $ZnGeN_2$*

L'observation de deux zones de structure et de composition différentes dans des films de $ZnGeN_2$ n'avait jamais été présentée auparavant. Elle est fortement confortée par les mesures de composition sur toute l'épaisseur du film accompagnées de résultats de diffraction électronique

locale qui ont permis d'identifier ce mécanisme de croissance original en fonction de la température. Toutefois, quelques travaux sur des films PVD avaient constaté qu'il n'était pas facile d'accéder à des compositions stœchiométriques dans une gamme de température élevée (T_{sub} > 500°C) dû à la faible incorporation du zinc[117]. En effet, à des températures de dépôt de 500°C, même en ajustant le rapport de puissance cathodique Zn : Ge de 10 : 1, ces auteurs obtenaient des films riches en Ge. La perte de Zn à haute température était très probablement due à la pression de vapeur élevée du Zn. Karim *et al.*[116] avaient expliqué que la diminution du titre atomique de 0,54 à 0,45 entre 600°C et 700°C était due à une augmentation de la pression du zinc en phase vapeur s'accompagnant d'une augmentation de la pression totale du réacteur.

Par conséquent, quelques éléments de réflexion vont être présentés pour formuler des hypothèses sur les phénomènes mis en jeu. Tout d'abord, il est important de déterminer la température à laquelle l'évaporation du zinc commence pour la pression d'1 Pa pendant le dépôt.

Pour le zinc, d'après les travaux de Zhang *et al.*, la relation entre la pression de vapeur (Pa) et la température peut être exprimée comme suit (dans une gamme de températures comprise entre 298 et 693 K)[214]:

$$\log P_{Zn} = \frac{-6968}{T} + 11{,}401 \qquad (IV.1)$$

On constate que la pression de vapeur saturante P_{Zn} augmente avec l'augmentation de la température. Ici on considère que lorsque la pression de vapeur du zinc dépasse la pression du système, la vaporisation des atomes de zinc débute. Sous 1 Pa de pression, la température à partir de laquelle ce phénomène a lieu est 338°C (T_{vap}). Cependant, d'après les mesures réalisées par SIMS, nous observons une diminution du zinc dans les premières couches atomiques de croissance dès 200°C.

Calculons maintenant l'énergie cinétique avec laquelle les atomes de zinc arrivent sur le substrat. L'équation suivante de Xie *et al.*[215] dérive de la modification de la formule de Thompson[216]:

$$E_F = \left(E - k_B T_g\right) \exp\left[n \ln\left(E_j / E_i\right)\right] + k_B T_g \qquad (IV.2)$$

avec

- $E_j/E_i = 1-\gamma/2$ le rapport des énergies après et avant une collision: $\gamma = 4 \times \frac{m_g \times m_s}{(m_g + m_s)^2}$ avec m_g et m_s représentant respectivement les masses des atomes du gaz (ici l'azote) et des atomes pulvérisés (ici le zinc),
- E, l'énergie des particules pulvérisées lorsqu'elles quittent la cible qui est considérée comme la moitié de l'énergie de liaison de surface de l'élément,
- T_g, la température du gaz de pulvérisation (300 K),

- n, le nombre de collisions ayant lieu dans le gaz: $n = dp\tau/k_BT_g$, avec d la distance parcourue, p la pression du gaz de pulvérisation, et τ la section transversale de collision en supposant des interactions de noyau dur ($n_{Zn} = 6{,}81$).

Par conséquent, l'énergie cinétique des atomes de zinc pour une pression d'azote d'1 Pa et une distance cible-substrat de 9 cm est égale à 45 meV. En divisant cette énergie par k_B, on obtient la température liée à l'énergie cinétique des atomes de zinc lorsqu'ils arrivent sur le substrat : 246°C (T_{at}). La différence entre la température à laquelle les atomes de zinc se vaporisent et la température liée à l'énergie cinétique des atomes pulvérisés nous donne la température maximale à laquelle il faut chauffer le substrat pour avoir une vaporisation du zinc : $T = T_{vap}\text{-}T_{at} = 92°C$. Or la température réelle du substrat est bien en-dessous de la valeur de consigne, ceci pourrait donc expliquer pourquoi la vaporisation commence à des températures proches de 200°C ($T_{consigne}$).

Cependant, une question reste en suspens : pourquoi à partir d'une certaine épaisseur la cristallisation commence ? Nous pouvons écarter la piste la plus évidente qui est que la couche amorphe joue le rôle de barrière thermique car l'épaisseur de celle-ci est bien trop faible. En effet, l'utilisation de barrières thermiques est primordiale dans les moteurs aéronautiques et l'épaisseur de ces matériaux comme la zircone ou alumine est de plusieurs dizaines de micromètres[217,218]. Néanmoins, plusieurs études ont montré la diminution drastique du coefficient de collage du zinc avec la température et l'importante disparité entre celle du germanium et du zinc lors de l'augmentation de la température appliquée au substrat[219–221]. Il est envisageable de penser qu'en augmentant l'épaisseur de la première phase de croissance amorphe, la mobilité des atomes diminue (peut-être due à un changement de coefficient de collage) ce qui amène à la nucléation des premiers germes cristallins.

Enfin, il convient ici de comparer les résultats obtenus sur cette série d'échantillons avec ceux détaillés dans le paragraphe IV.1. Dans ce dernier, nous avions mentionné que des films d'environ 250 nm d'épaisseur ne cristallisaient pas pour des températures de porte-substrat de 450 et 600 °C. Comme nous avons pu le voir à partir des analyses SIMS et MET, la cristallisation de $ZnGeN_2$ ne se produit que pour des épaisseurs supérieures à 150 – 250 nm (Figure IV.12) lorsque la température du porte-substrat est fixée à 450 °C. Les films réalisés lors de l'étude préliminaire étaient donc trop fins pour pouvoir cristalliser comme en témoigne le rapport Zn / Zn + Ge présenté dans le tableau IV.1.

IV.4.5 Propriétés optiques des couches minces de $ZnGeN_2$

Après avoir discuté longuement de l'effet de la température du substrat sur la structure et la composition des films de $ZnGeN_2$, les propriétés des couches minces ont été étudiées. Les propriétés électriques ne sont pas reportées dans ce chapitre puisque les mesures quatre pointes

ne sont pas adaptées pour ce type de matériau à énergie de bande interdite élevée. $ZnGeN_2$ étant très résistif, lorsqu'un courant même faible (de l'ordre du nA) est appliqué, l'augmentation rapide de la tension mesurée ne permet pas d'avoir une mesure fiable. Des dispositifs développés pour les matériaux isolants seraient plus à même de mesurer les caractéristiques électriques de ce composé[222].

Par conséquent, seules les propriétés optiques de ce semiconducteur ont été déterminées expérimentalement et comparées à des calculs *ab initio* qui permettent de prédire les constantes optiques telles que le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction. Bien que nous ayons montré dans les paragraphes précédents que les films de $ZnGeN_2$ déposés à haute température ne sont pas homogènes en composition chimique selon leur épaisseur, nous ne tiendrons pas compte de cette hétérogénéité dans ce paragaphe car les mesures optiques réalisées sont des mesures moyennes sur toute l'épaisseur des films.

IV.4.5.1 *Détermination expérimentale des grandeurs optiques des semi-conducteurs $ZnGeN_2$*

Les propriétés optiques des films de $ZnGeN_2$ déposés à différentes températures sont étudiées par des mesures de transmittance en spectroscopie UV-Vis-NIR (figure IV.18). Les spectres de transmittance montrent que l'augmentation de la température induit un déplacement du seuil d'absorption vers les faibles longueurs d'ondes (décalage vers le bleu). De plus, contrairement à $ZnSnN_2$, aucune diminution de la transmittance n'est observée dans le proche infrarouge, traduisant le fait que les films de $ZnGeN_2$ présentent une caractéristique de semi-conducteur.

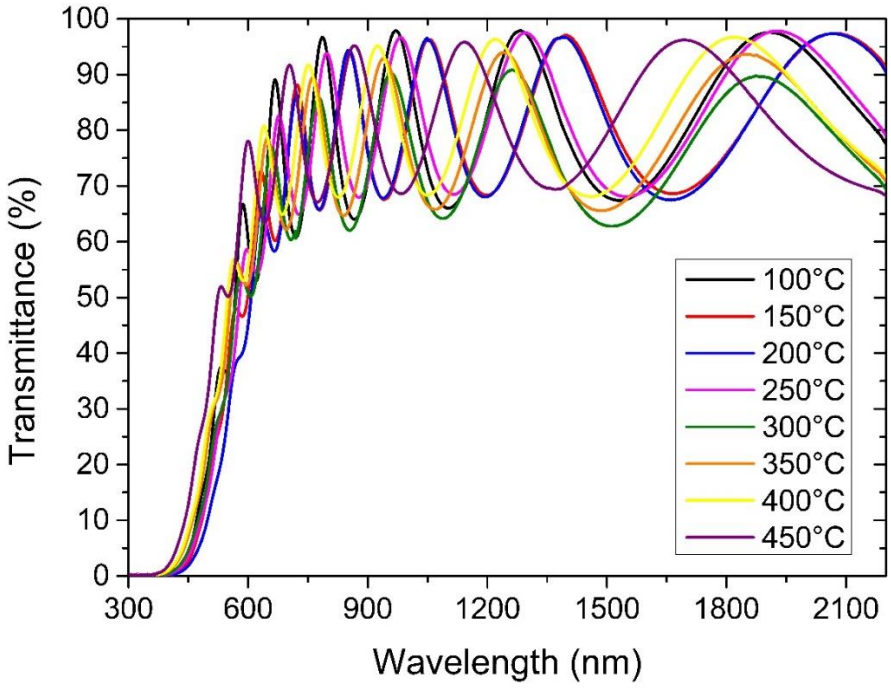


Figure IV.18 : Spectre de transmittance des films déposés à différentes températures (100°C à 450°C) sur substrats de silice fondue.

Ces spectres présentent de nombreuses franges d'interférence dues aux réflexions par les différentes interfaces qui vont permettre de calculer l'indice de réfraction *n* par la méthode des enveloppes de Swanepoel[223]. Cette méthode a été adaptée pour la détermination des constantes optiques des couches minces sur un substrat fini. En déterminant deux fonctions T_{Max} et T_{min} enveloppant les extrema d'interférences respectifs, le calcul se fait dans la zone de moyenne et faible absorption par les équations suivantes :

$$s(\lambda) = \frac{1}{T_s} + \left(\frac{1}{T_s^2} - 1\right)^{1/2} \qquad (IV.3)$$

$$n(\lambda) = \left[N + (N^2 - s^2)^{1/2}\right]^{1/2} \qquad (IV.4)$$

avec

$$N = \frac{s^2+1}{2} + 2s\frac{T_{Max}-T_{min}}{T_{Max}T_{min}} \qquad (IV.5)$$

où $s(\lambda)$ est l'indice de réfraction du substrat et T_s la transmittance expérimentale du substrat en silice fondue mesurée dans les mêmes conditions que l'échantillon. L'indice de réfraction calculé à partir des données expérimentales (en utilisant l'interface PRISA[224]) est représenté dans la zone de moyenne et faible absorption (600 à 1600 nm) de chaque échantillon sur la figure IV.19a. La valeur relative au film déposé à 300°C n'est pas représentée du fait de la décroissance des franges d'interférence qui empêche la bonne détermination des enveloppes. Les résultats montrent une différence notable entre le film non cristallisé (100°C) et les autres puisque l'indice de réfraction est supérieur (entre 2,40 et 2,55). Cependant, nous ne pouvons pas dégager une tendance pour les films cristallisés (150°C à 450°C) puisque l'indice de réfraction oscille entre 2,25 et 2,35 dans une gamme de longueur d'onde allant de 800 à 1600 nm. Ces valeurs sont légèrement supérieures à celle reportée par Melamed *et al.*[117] qui est de 2,1-2,2 sur la même plage de longueurs d'onde (600 à 1600 nm) pour des films stœchiométriques déposés à 200, 300 et 400°C. La détermination du coefficient d'extinction *k* a aussi été faite à partir des mesures expérimentales sur la même gamme de longueur d'onde que l'indice de réfraction (figure IV.19b). La valeur de *k* est quasi constante pour tous les échantillons et est égale à 0,22 ± 0,02 à 413 nm (E = 3,40 eV correspondant à une énergie supérieure à celle de la bande interdite).

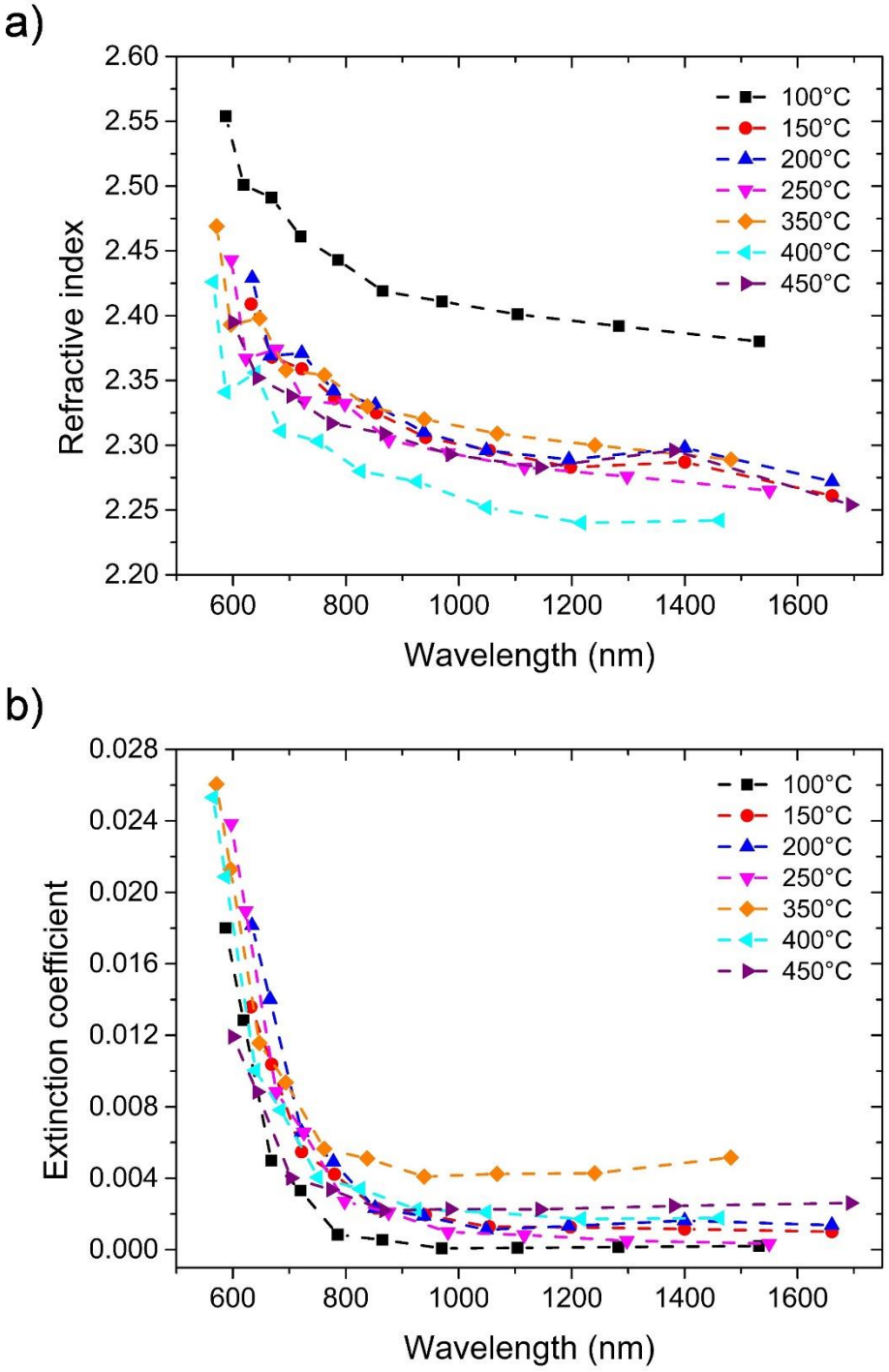


Figure IV.19 : a) Indice de réfraction et b) coefficient d'extinction déterminé à partir des données de transmittance par la méthode de Swanepoel en utilisant l'interface développé pour les couches minces PRISA[223,224].

Par ailleurs, l'épaisseur des films peut aussi être déterminée par la méthode des enveloppes de Swanepoel sur l'interface développée par Jena *et al.*[224] d'après l'équation ci-dessous :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2[\lambda_1 n(\lambda_1) - \lambda_2 n(\lambda_2)]} \quad avec\ \lambda_1 > \lambda_2 \qquad (IV.6)$$

L'évolution de l'épaisseur des films en fonction de la température est représentée sur la figure IV.20. Le calcul de l'épaisseur des films à partir des spectres de transmittance est particulièrement utile ici car il ne nous avait pas été possible de mesurer l'épaisseur des films par profilométrie tactile. L'observation de la diminution de l'épaisseur des films partiellement cristallisés (T_{sub}>150°C) indique une différence de vitesse de croissance que l'on peut attribuer aux deux domaines de croissance. En effet, nous pouvons supposer que durant la première phase, une certaine proportion des atomes de zinc n'arrive pas à se déposer ce qui engendre une diminution de la vitesse de croissance. Comme l'épaisseur de cette première phase augmente avec la température, l'épaisseur totale du film diminue elle aussi (*cf.* figures IV.12 et IV.14 où l'épaisseur de la première phase dépasse en moyenne les 200nm).

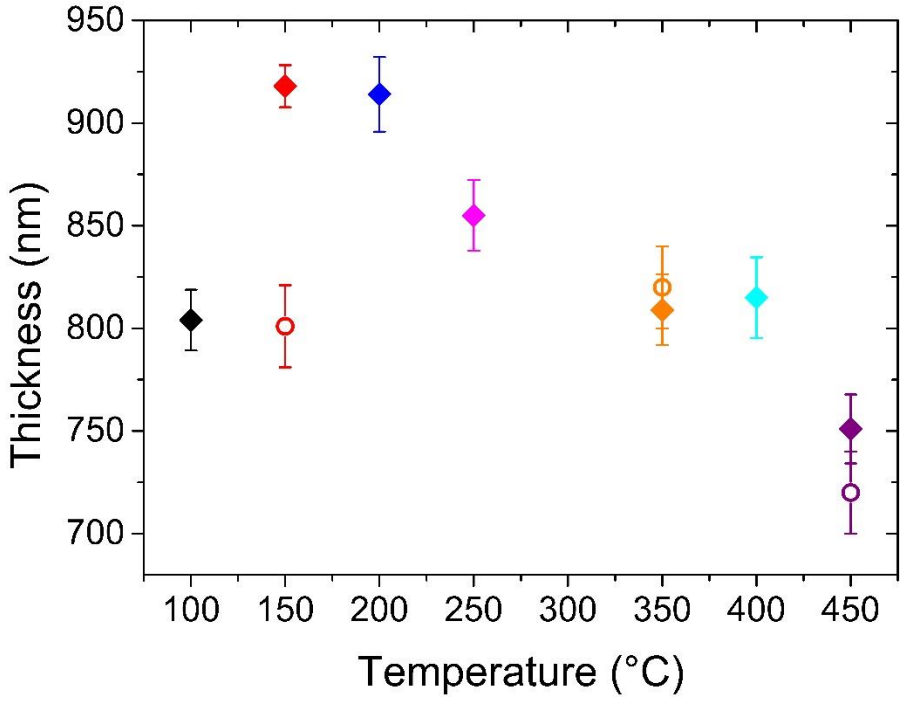


Figure IV.20 : Évolution de l'épaisseur des films de $ZnGeN_2$ en fonction de la température appliquée au substrat déterminée avec la méthode de Swanepoel avec l'interface PRISA[223,224] (losange plein) comparé aux épaisseurs mesurée sur les micrographies MET(cercle).

À partir des mesures de transmittance, le tracé de Tauc permet l'évaluation graphique de l'énergie de bande interdite (figure IV.21). L'énergie de bande interdite de ces composés est comprise entre 2,64 eV et 2,89 eV. Une augmentation de l'énergie de bande interdite est observée avec la température à partir de 150-200 °C qui correspond à la température à laquelle les premiers films commencent à cristalliser. Cependant, il est important de noter que la détermination expérimentale de cette grandeur optique prend en compte la transmittance à travers toute la couche et donc les résultats sont une moyenne des caractéristiques optiques des deux phases qui constituent la plupart des films. Les travaux de Beddelem *et al.*[113] sur les composés $Zn_xGe_yN_2$ amorphes donnaient une énergie de bande interdite (E_G ≈ 2,95 eV) inférieure à celle de la

littérature pour $ZnGeN_2$ cristallin (E_G = 3,1 – 3,3 eV). L'augmentation de l'énergie de bande interdite avec la température ne peut donc pas être expliquée par l'augmentation de l'épaisseur de la phase amorphe : un autre phénomène rentre en jeu.

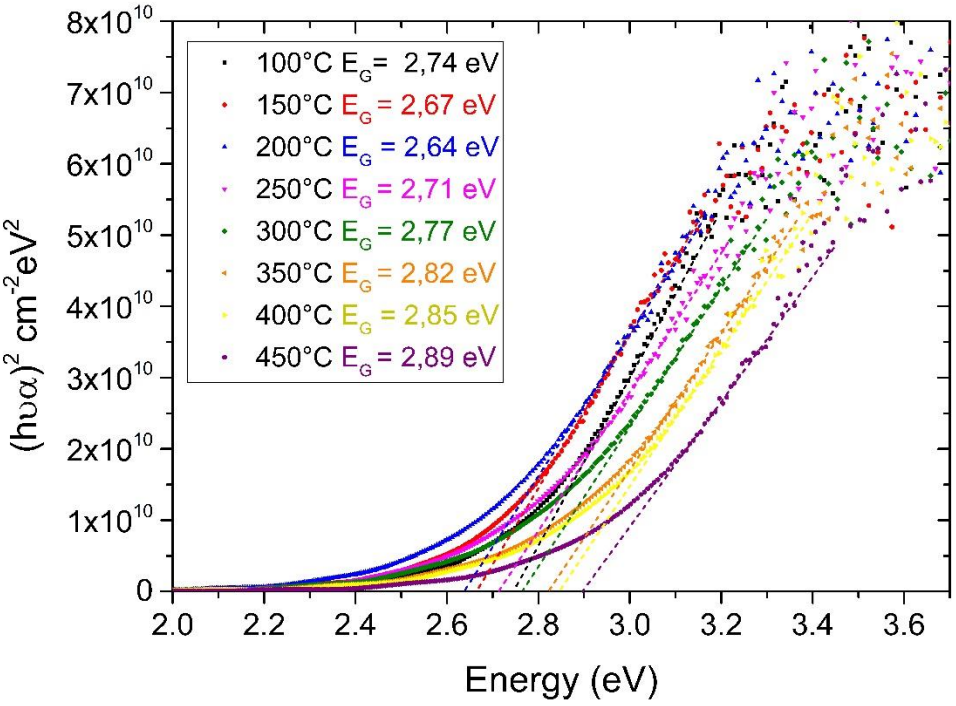


Figure IV.21 :Énergie de bande interdite, déterminée par le tracé de Tauc, pour les matériaux déposés à différentes températures.

Afin de mieux comprendre les variations de l'énergie de bande interdite en fonction de la température, la figure IV.22 représente son évolution en fonction du titre atomique Zn/Zn+Ge des films. Comme discuté précédemment, les films s'appauvrissent en zinc lorsque la température de dépôt augmente. Or, on retrouve les observations faites pour le $ZnGeN_2$ amorphe puisque lorsque le film contient moins de zinc l'énergie de bande interdite augmente pour les échantillons partiellement cristallins (de 150°C à 450°C). Ainsi en changeant le titre atomique, les propriétés optiques peuvent être modulées. Par ailleurs, comme le film à 100°C est totalement amorphe il présente une énergie de bande interdite inférieure à celui déposé à 350°C qui a une composition proche (r = 0,48-0,49). On peut supposer que la phase amorphe des films déposés à des températures supérieures à 200°C abaisse l'énergie de bande interdite des films. Par conséquent, nous pouvons imaginer qu'en contrôlant la cristallisation sur l'ensemble de la couche mince et la stœchiométrie des films, les propriétés optiques expérimentales atteindront les prédictions théoriques.

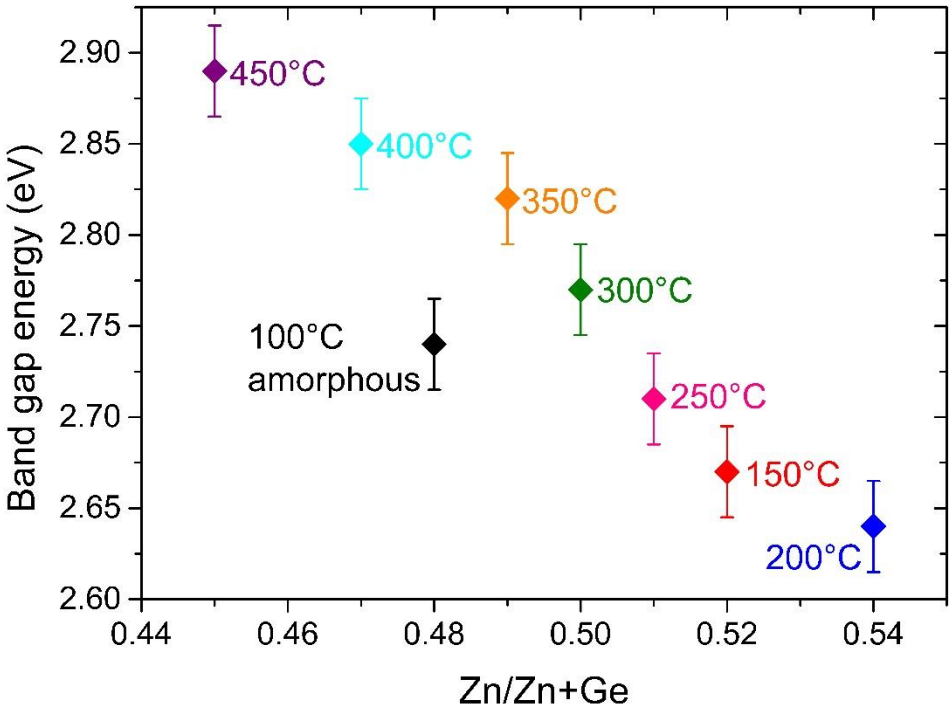


Figure IV.22 : Énergie de bande interdite des différents films en fonction de leur composition (tableau IV.4).

IV.4.5.2 *Étude théorique électronique et optique de $ZnGeN_2$*

L'étude théorique du composé $ZnGeN_2$ a été réalisée par des calculs *ab initio* afin d'obtenir une comparaison avec les valeurs expérimentales des films déposés à différentes températures de substrat. Les calculs ont été effectués avec le même code Wien2k avec une résolution élevée en point k égale à 3000 dans la zone de Brillouin. La structure utilisée est la plus stable thermodynamiquement, c'est-à-dire une maille orthorhombique composée de 16 atomes dans le groupe d'espace $Pna2_1$. La structure de bande représentée en figure IV.23a indique que $ZnGeN_2$ est un semi-conducteur à bande interdite directe centré sur le point Γ. L'énergie de bande interdite calculée est égale à 3,15 eV avec une fonctionnelle mBJ très proche de celle rapportée par le groupe d'Adamski *et al.*[225] (E_G = 3,19 eV avec une fonctionnelle HSE). L'écart entre les valeurs expérimentales (entre globalement 2,6 et 2,9, *cf.* figure IV.22) et théoriques peut être attribué, comme discuté précédemment, à l'hétérogénéité du film puisque la composition et la cristallinité joue un rôle sur l'énergie de bande interdite de $ZnGeN_2$. De plus, contrairement à $ZnSnN_2$, dans $ZnGeN_2$ la contamination en oxygène est moins importante et les spectres de transmittance (dans la gamme NIR) ne laissent pas entrevoir une absorption par les porteurs de charge libres. Par conséquent, il est tout à fait possible d'écarter l'effet Burstein-Moss dans ce composé.

La densité d'états est représentée sur la figure IV.23b où les contributions atomiques sont spécifiées. La bande de valence est principalement dominée par les orbitales du zinc et de l'azote alors que le minimum de la bande de conduction est plutôt dominé par le germanium et l'azote. De plus, des similitudes sont à observer avec $ZnSnN_2$ (*cf.* paragraphe III.4.5) puisque les

contributions des atomes II et IV sont semblables dans ces deux composés. Le minimum de la bande de conduction est aussi principalement dominé par une seule bande hautement dispersive.

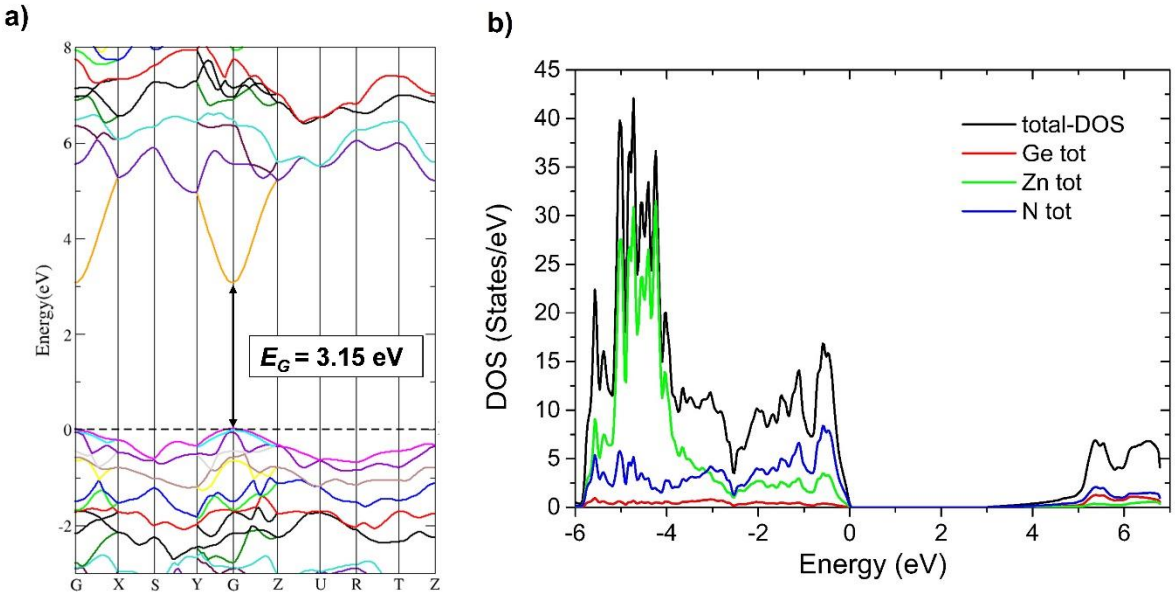


Figure IV.23 : a) Structure de bande électronique de $ZnGeN_2$ et b) densité d'états correspondante (DOS).

L'étude théorique continue avec le calcul des propriétés optiques de $ZnGeN_2$. L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction sont représentés sur la figure IV.24 avec les valeurs caractéristiques théoriques représentées pour les mêmes énergies de photons. En effet, l'indice de réfraction dans la zone de moyenne et faible absorption varie peu et est égal à 2,05 puis il augmente jusqu'à 2,5 pour une énergie croissante de photons allant jusqu'à 5 eV. Le coefficient d'extinction est égal à 0,16 pour une énergie de photons égale à 3,40 eV puis augmente jusqu'à 0,3 pour une énergie de 5 eV. Les valeurs expérimentales sont supérieures, notamment pour l'indice de réfraction, à celles obtenues théoriquement mais les défauts de structure des films et la phase amorphe modifient très certainement les constantes optiques.

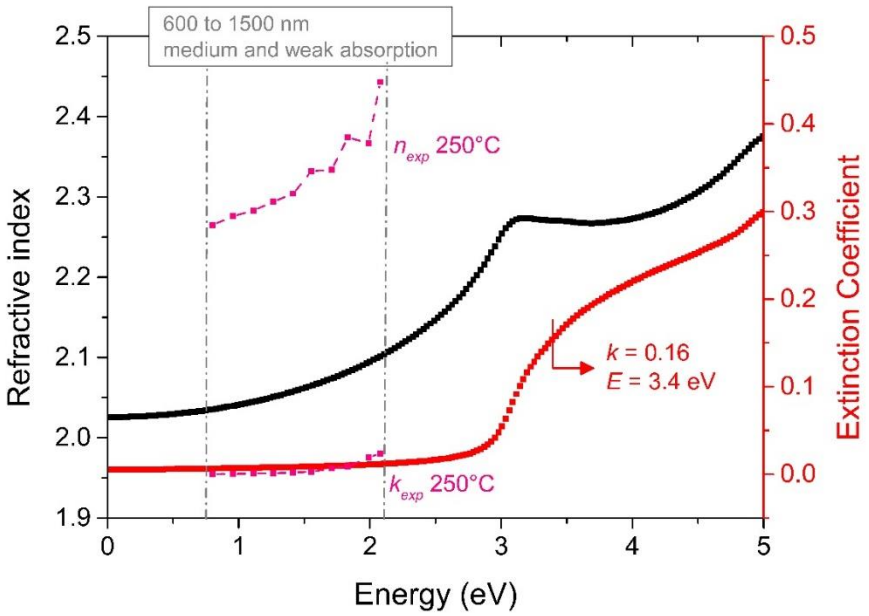


Figure IV.24 : Indice de réfraction et coefficient d'extinction du $ZnGeN_2$ calculés en fonction de l'énergie à partir de la modélisation ab-initio comparés avec les valeurs déterminés expérimentalement pour le film déposé à 250°C.

IV.5 Discussion et conclusion

Ce chapitre a permis d'étudier les films $ZnGeN_2$ déposés par co-pulvérisation réactive à différentes températures sur des substrats de silice fondue et de silicium. Les études préliminaires ont montré qu'il est difficile de cristalliser ce matériau et que le respect de la stœchiométrie est un facteur essentiel pour l'obtention de films cristallins. L'étude en température a montré que les échantillons cristallisent selon la même structure à partir de 150°C et qu'il n'y a pas émergence d'une autre phase métallique cristalline. Cependant, l'orientation préférentielle des grains n'est pas systématiquement la même et la cristallinité des films présente un optimum vers 350 °C. Ces orientations différentes en fonction de la température ont des répercussions sur la morphologie de surface des films : une transition est observée entre des grains facettés et non-facettés avec des grains plus arrondis en surface due à l'augmentation de la diffusion des adatomes avec la température.

Après avoir mesuré la composition des films en fonction de la température de dépôt, la première observation faite par EDS est que le titre atomique en zinc diminue lorsque la température augmente. Puis, des caractérisations plus spécifiques et locales comme le SIMS et l'analyse EDS en STEM ont mis en évidence deux phases successives lors de la croissance. La composition de ces deux phases est différente et leurs proportions changent avec la température. En combinant les résultats obtenus par MET, l'analyse de composition et la microdiffraction, le mécanisme de croissance proposé comprend deux étapes. Dans une première phase, la teneur en zinc est trop faible pour obtenir un matériau stœchiométrique et cette phase est amorphe. L'épaisseur de la zone amorphe croît avec la température de dépôt du fait de l'augmentation de la pression de vapeur du zinc avec la température. Néanmoins, la concentration en zinc augmente progressivement selon l'épaisseur de cette couche amorphe jusqu'à atteindre une valeur critique qui permet d'obtenir un matériau quasi stœchiométrique. Dans ces conditions, la seconde étape se produit et le $ZnGeN_2$ formé cristallise. L'épaisseur de la phase I augmente avec la température pour des épaisseurs de film totales de plus en plus faibles. Des hypothèses ont été annoncées, avec le soutien de calculs d'énergie des atomes pulvérisés de zinc et de température de vaporisation du zinc, qui permettent de comprendre pourquoi cette différence de composition apparait pour des films déposés à des températures supérieures à 200°C dans notre procédé de pulvérisation.

Les propriétés optiques ont ensuite été déterminées expérimentalement par mesure de la transmittance dans la région UV-vis-NIR. Le calcul de l'énergie de bande interdite expérimentale a mis en évidence une corrélation entre le titre atomique des films et l'énergie de bande interdite. En effet, lorsque la température de dépôt augmente, le titre atomique en zinc diminue et l'énergie de bande interdite augmente. Cependant, les valeurs d'énergie de bande interdite (qui varie de 2,64 eV à 2,89 eV) restent inférieures à la valeur calculée par DFT qui est de 3,15 eV. En s'appuyant

sur des études précédentes menées au laboratoire, il a été possible d'attribuer cette diminution à la présence de la phase amorphe dans les films puisque la mesure de transmittance est une moyenne des caractéristiques optiques des deux phases cristallines et amorphes.

Nos résultats sont en accord avec les précédentes observations qui avaient pu être faites notamment vis-à-vis de l'influence de la température sur la cristallisation du $ZnGeN_2$ mais aussi et plus spécifiquement sur l'ordre et la composition locale. Mais la plus-value de nos travaux réside dans l'observation détaillée de la structure et de la composition chimique des films en fonction de leur épaisseur ainsi que dans l'explication des phénomènes physiques mis en jeu lors de l'élaboration de films minces contenant du zinc en fonction de la température de dépôt. Afin d'améliorer la qualité du film de $ZnGeN_2$, il serait intéressant de pouvoir suivre l'évolution de la composition au cours du dépôt et de réajuster les paramètres électriques afin d'avoir une composition plus homogène sur toute l'épaisseur du film.

V. Chapitre 5 : Approches théoriques et expérimentales pour la détermination des propriétés fonctionnelles des films minces de $MgSnN_2$

Table des matières

V.1 Introduction 145

V.2 Études préliminaires 146

V.2.1 Étude de la stœchiométrie métallique 146

V.2.2 Effet de la polarisation du substrat 148

V.3 Paramètres d'élaboration des couches minces de $MgSnN_2$ 152

V.4 Résultats et discussion 153

V.4.1 Étude de la composition des films $MgSnN_2$ 153

V.4.2 Étude de la structure et de la morphologie des films $MgSnN_2$ 153

V.4.3 Étude expérimentale des propriétés optiques 161

V.4.4 Étude des propriétés électriques des films de $MgSnN_2$ 163

V.4.5 Détermination théorique (DFT) des propriétés de $MgSnN_2$ 166

V.5 Discussion et conclusion 172

V.1 Introduction

Ce dernier chapitre de résultats est consacré à l'étude d'un nouveau matériau de la famille II-IV-N_2. Dans ces composés, les éléments de la colonne III des composés III-N sont remplacés par un sous-réseau cationique ordonné composé d'un nombre égal d'éléments de la colonne II (Mg, Zn) et de la colonne IV (Si, Ge, Sn). Pour ce dernier chapitre, nous avons fait le choix de prendre le magnésium comme élément de la colonne II et de garder l'étain comme élément de la colonne IV. Quelques études théoriques ont d'ores et déjà montré l'intérêt potentiel de $MgSnN_2$ pour des applications en optoélectronique[23,25,130,33]. La structure de ce matériau reste un défi tout comme pour $ZnSnN_2$ car plusieurs structures ont déjà été rapportées pour des films déposés avec différentes méthodes[32,29,34]. Il en résulte des variations dans les propriétés comme par exemple, l'énergie de bande interdite qui est comprise entre 1,8 et 3,4 eV[23,25,28,29,32,34,130]. Cette variation de la largeur de la bande interdite pourrait être attribuée à l'ordre de l'empilement cationique dans la structure. Pour ces travaux sur les films de $MgSnN_2$, nous avons étudié l'effet de la température de dépôt sur la cristallisation de ce matériau et sur les propriétés résultantes. Les couches minces ont été déposées par co-pulvérisation magnétron réactive sur des substrats de silice fondue, de verre et de silicium. Tout en maintenant constant le rapport atomique Mg/Sn, la température de dépôt a été variée de la température ambiante jusqu'à 500°C. Les propriétés structurales, microstructurales, optiques et électriques des films ont été analysées. En complément, les propriétés électroniques et optiques ont été calculées par DFT pour deux structures considérées thermodynamiquement les plus stables. La fonctionnelle hybride (mBJ), développée pour les semi-conducteurs, a permis de prédire l'énergie de la bande interdite, l'indice de réfraction et par conséquent les coefficients d'absorption et d'extinction en fonction de l'énergie.

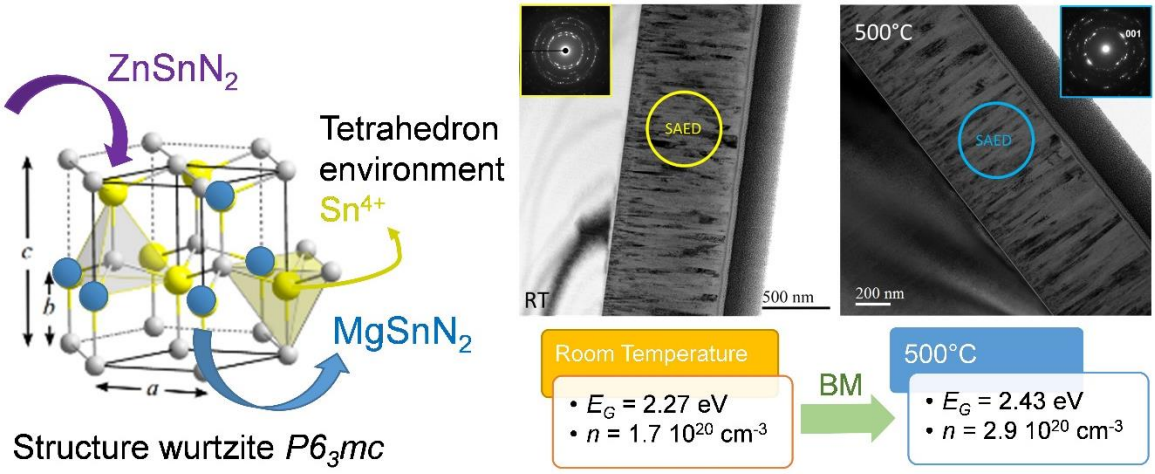


Figure V.1 : Résultats marquants du chapitre montrant les propriétés structurales de $MgSnN_2$ et l'effet de la température sur la cristallisation, la morphologie et les propriétés optiques et électriques induisant l'apparition d'un effet Burstein Moss avec l'augmentation de l'énergie thermique pendant la croissance.

Ce travail fait l'objet d'une publication en cours de révision.

V.2 Études préliminaires

V.2.1 Étude de la stœchiométrie métallique

Nos premières expérimentations sur ce nouveau matériau, encore peu étudié jusqu'à aujourd'hui, ont principalement porté sur l'optimisation des paramètres de croissance à température ambiante et pour une pression de travail de 1 Pa. En effet, nous savons que la composition des films et plus particulièrement le rapport atomique des éléments métalliques a une grande importance sur la cristallisation et les propriétés du matériau. Dans cette première étude, la puissance sur la cathode RF reliée au magnésium a été fixée (P_{Mg} = 190 W) alors que nous avons fait varier le courant sur la cible d'étain de 0,20 à 0,30 A par pas de 0,01 A. Les paramètres électriques de croissance sont répertoriés dans le tableau V.1 ainsi que la composition atomique et le titre atomique $r = \frac{Mg}{Mg+Sn}$ correspondants. Les échantillons ont été stockés à l'air pendant 20 jours avant les mesures de composition chimique par EDS. L'épaisseur des films de $MgSnN_2$ étudiés est d'environ 1,7 µm.

Le titre atomique diminue de manière quasi linéaire de 0,58 à 0,45 lorsque le courant appliqué sur la cible d'étain varie entre 0,20 et 0,30 A. L'intensité appliquée sur la cible d'étain est donc le paramètre clé pour contrôler la stœchiométrie des films de $MgSnN_2$. Les paramètres électriques de dépôt avec une distance cible-substrat fixée à 9 cm pour obtenir un film de $MgSnN_2$ stœchiométrique (r = 0,50) sont de P_{Mg} = 190 W et un courant de 0,25 A appliqué sur la cible d'étain.

Tableau V.1 : Composition chimique atomique des films de $MgSnN_2$ ainsi que le titre atomique correspondant Mg/Mg+Sn en fonction des paramètres électriques appliqués sur les cible de Mg et de Sn.

Paramètres électriques de dépôt / Mesures EDS						
Puissance Mg (W)	**Courant Sn (A)**	N (at.%)	O (at.%)	Mg (at.%)	Sn (at.%)	***r*** **(Mg/Mg+Sn)**
190	**0,20**	44,4	10,1	26,5	18,9	**0,58**
190	**0,21**	43,1	12,1	25,2	19,6	**0,56**
190	**0,22**	44,4	11,2	24,1	20,4	**0,54**
190	**0,23**	46,6	9,5	23,5	20,4	**0,53**
190	**0,24**	45,7	9,6	23,2	21,5	**0,52**
190	**0,25**	47,2	7,3	23,0	22,5	**0,50**
190	**0,26**	47,2	8,1	21,6	23,2	**0,48**
190	**0,27**	47,2	7,9	21,5	23,4	**0,48**
190	**0,28**	47,3	7,7	21,0	24,0	**0,47**
190	**0,29**	48,7	6,8	20,3	24,2	**0,46**
190	**0,30**	48,3	6,6	20,5	24,5	**0,45**

Les variations de composition sont représentées sur la figure V.1 en fonction du courant appliqué à la cathode DC reliée à la cible d'étain. On remarque une augmentation de la concentration en oxygène pour les films les plus riches en magnésium accompagnée d'une diminution de la concentration en azote. Nous savons que le magnésium a une plus grande réactivité avec l'oxygène qu'avec l'azote, par conséquent un excès de magnésium dans la structure engendre une fixation plus rapide et facile de l'oxygène dans le matériau. Comme l'augmentation de l'intensité appliquée à la cible d'étain induit une augmentation de la vitesse de dépôt des films et comme la quantité d'oxygène présente non intentionnellement dans le réacteur peut être considérée comme constante, l'augmentation de la vitesse de dépôt se traduit immanquablement par une diminution de la concentration en oxygène des films de $MgSnN_2$.

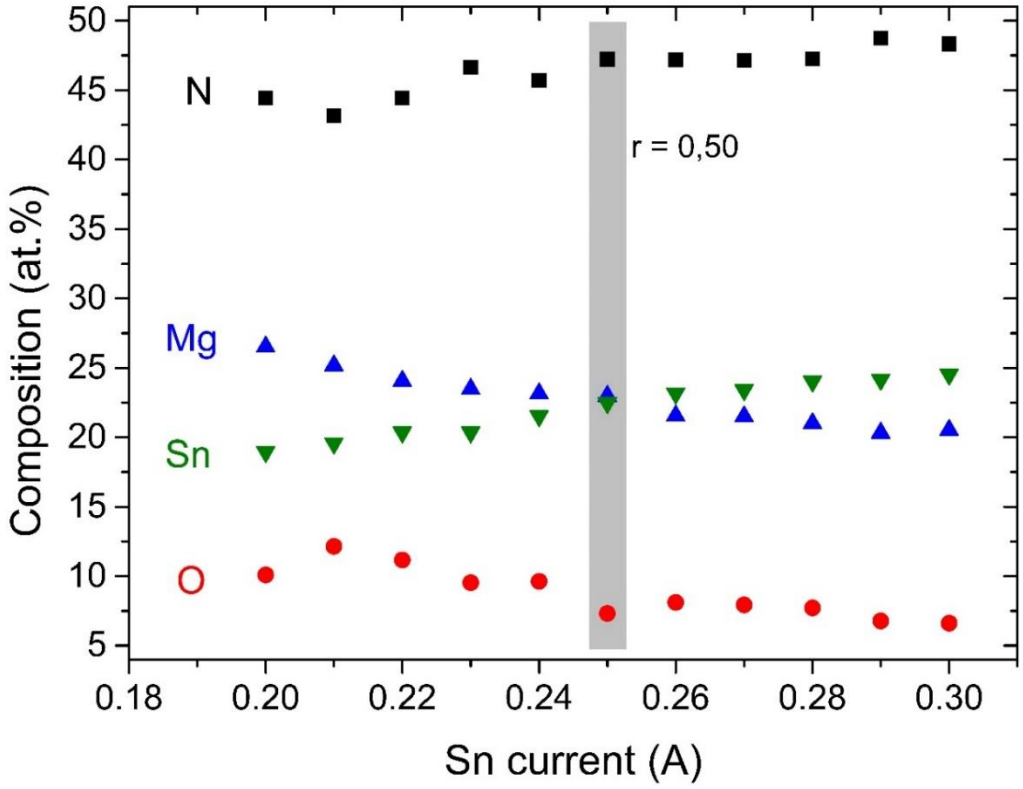


Figure V.2 : Évolution de la composition chimique des films de $MgSnN_2$ (mesures EDS) en fonction du courant appliqué sur la cathode d'étain.

Après avoir étudié l'influence de la polarisation des cibles sur la composition des films, il est fondamental de s'intéresser à l'effet de la stœchiométrie sur la cristallinité de $MgSnN_2$. Les diffractogrammes des échantillons sont représentés sur la figure V.3 avec les titres atomiques correspondants. L'indexation affichée correspond à une structure hexagonale (pics théoriques symbolisés en gris et noir) de type wurtzite $P6_3mc$, avec les pics de diffraction présents dans les échantillons indiqués en noir. Il apparait que le degré de cristallinité des films évolue fortement avec leur composition : il augmente lorsque le titre métallique *r* diminue. Cependant, par rapport à ce que nous avions obtenu pour des films de $ZnSnN_2$, les pics de diffraction sont ici peu intenses,

ce qui indique un degré de cristallisation relativement faible pour ce système préparé à température ambiante.

Un faible décalage des pics de diffraction est observé entre les différentes stœchiométries. Les paramètres de mailles sont a = 3,480 Å et c = 5,509 Å pour r = 0,50. Les premiers pics qui apparaissent pour les fortes valeurs de r sont les pics (002), (101), (102) et (112) puis nous observons une émergence du pic (103) lorsque le rapport diminue (pour r < 0,50). En effet, l'orientation préférentielle des échantillons change, avec la diminution du rapport atomique, puisque d'autres pics disparaissent comme ceux correspondant aux plans (101) et (112). Contrairement au système $ZnGeN_2$, la fenêtre de composition pour obtenir des films de $MgSnN_2$ cristallisés est plus large, autorisant une plus grande latitude dans les conditions de synthèse.

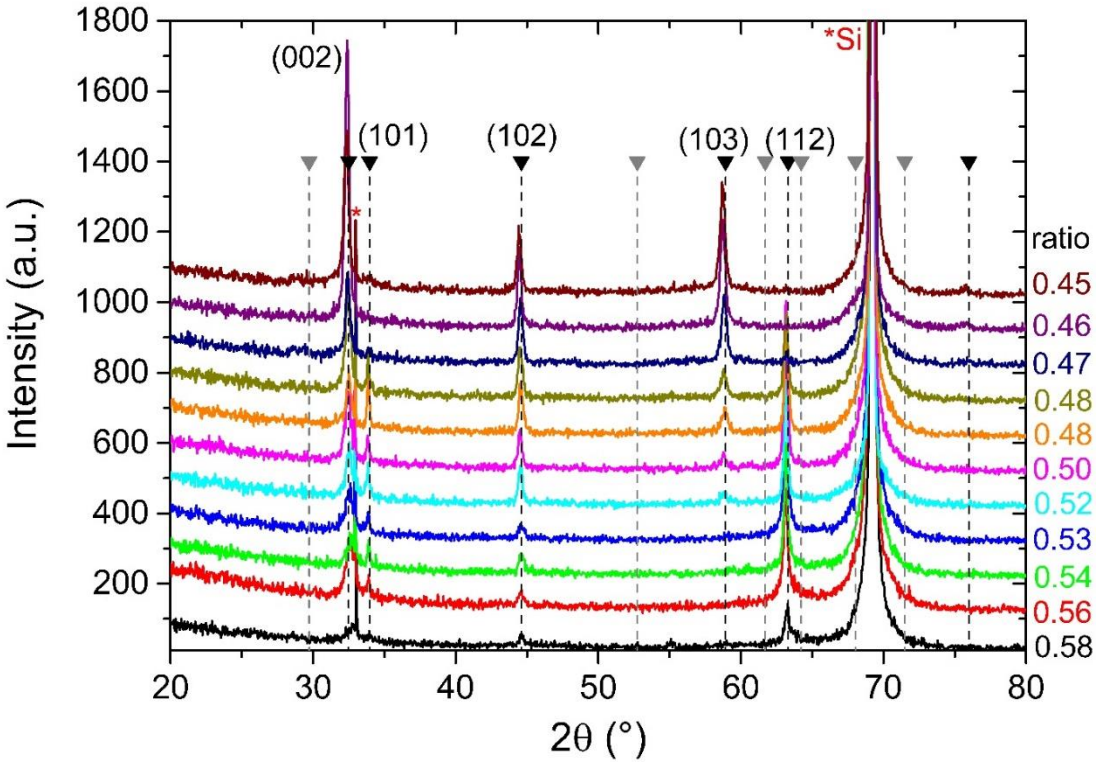


Figure V.3 : Diffractogrammes des rayons X des couches minces de $MgSnN_2$ déposés sur silicium pour différents titres Mg/Mg+Sn. Le diffractogramme théorique et l'indexation correspond à une structure hexagonale ($P6_3mc$)

V.2.2 Effet de la polarisation du substrat

Après avoir défini les paramètres électriques appliqués aux cibles pour obtenir des films stœchiométriques cristallisés à température ambiante, nous avons décidé d'étudier l'effet de la polarisation du substrat sur ce système. En effet, dans le paragraphe précédent, nous avons pu remarquer que l'intensité des pics de cristallisation restait faible et que la concentration atomique en oxygène était d'environ 7%. D'après l'étude complète réalisée au chapitre III, l'application d'une polarisation sur le substrat a permis de densifier les couches de $ZnSnN_2$ et ainsi de réduire leur contamination en oxygène par l'atmosphère. Enfin, l'application d'une polarisation au

substrat peut améliorer la cristallinité des films[226]. Les échantillons ont été déposés avec les conditions suivantes : une puissance de 180 W sur la cible de magnésium et un courant de 0,25 A sur la cible d'étain. Les dépôts ont été effectués à température ambiante, sous une pression de 1 Pa avec une puissance de polarisation variant de 0 à 50 W. Toutes les caractérisations présentées dans la suite de ce paragraphe ont été effectuées 1 ou 2 jours après la croissance des films après un stockage à l'air ambiant.

Des mesures de composition ont été réalisées par EDS (tableau V.2) ainsi que des images de surface au microscope électronique à balayage (figure V.3). On retrouve premièrement une valeur quasi constante du titre atomique r = 0,48 ± 0,01 quelle que soit la puissance appliquée sur le substrat. Comme observé pour les films de $ZnSnN_2$ (cf paragraphe III.4.1), la concentration en oxygène diminue sensiblement (jusqu'à un facteur 4) avec l'application d'une puissance de polarisation sur le substrat. Pour les films de $MgSnN_2$, l'application d'une polarisation élevée n'a pas d'impact négatif sur la concentration en oxygène car elle continue de diminuer légèrement pour des puissances supérieures à 40 W.

Tableau V.2 : Composition chimique atomique des films de $MgSnN_2$ (EDS), pour différentes puissances appliquées sur le substrat

P_b (W)	N (at.%)	O (at.%)	Mg (at.%)	Sn (at.%)	Titre Mg/Mg+Sn
0	47,0	6,7	22,6	23,7	**0,49**
10	50,8	2,3	22,6	24,7	**0,48**
20	50,6	2,1	22,4	24,9	**0,47**
30	50,2	2,2	22,7	24,9	**0,48**
40	50,1	1,4	23,3	25,2	**0,48**
50	51,5	1,7	22,4	24,4	**0,48**

Pour nous permettre de mieux comprendre l'effet de la polarisation sur la réduction de la concentration en oxygène, il est important d'observer la morphologie de surface des échantillons. La figure V.3 regroupe les changements de morphologie observés pour les films non polarisés et polarisés à 10, 30 et 40 W. On remarque des aspects de surface relativement différents pour les différentes conditions expérimentales appliquées. Tout d'abord pour le film non polarisé nous observons des grains en forme de « croissant » ce qui ne suggère pas une orientation préférentielle de croissance. De plus, l'insert sur la figure indique que l'espace séparant deux grains est large (mesuré sur les images MEB à environ 30 nm). Cette structure ouverte favorise très probablement l'oxydation des films par les molécules d'H_2O et O_2 présentes dans l'air. Lorsqu'une faible polarisation est appliquée, les films semblent devenir plus denses et plus lisses en surface. On observe également des grains sphériques en surface laissant suggérer une

croissance préférentielle. L'augmentation de la polarisation semble induire de la rugosité sans impacter la densification des couches.

Les inserts sur les images MEB des films polarisés montrent de fortes contraintes dans les matériaux qui se traduisent tout d'abord par des fissures (10 W) puis une décohésion de la couche (30 et 40 W). En effet, pour les films synthétisés avec des puissances de polarisation élevées, le phénomène de décohésion est rapide et se produit dans les quelques heures suivant le dépôt. Bien que la cinétique de décohésion soit plus lente (quelques jours) pour les films déposés à 10 et 20 W, on l'observe finalement pour tous les films de $MgSnN_2$ polarisés. Ce phénomène est aussi bien constaté sur un substrat de silicium que sur un substrat de verre. Par conséquent, l'apport d'énergie dû au bombardement des ions issus du plasma par l'application d'une polarisation négative engendre des contraintes trop importantes pour ce matériau. Dans le cas des films de $MgSnN_2$, l'application d'une tension de polarisation ne semble donc pas être un paramètre pertinent pour la suite de cette étude.

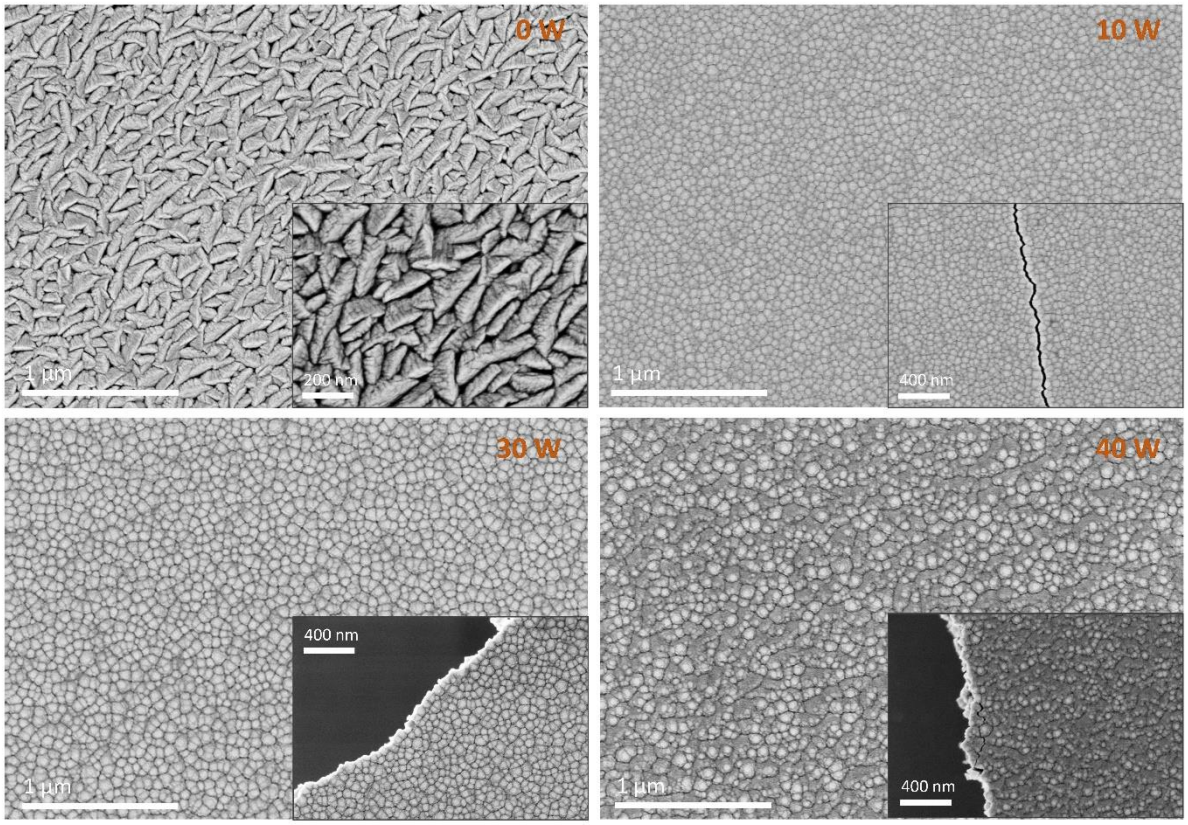


Figure V.4 : Images MEB de la surface des films $MgSnN_2$ déposés avec des puissances de polarisation du substrat comprises entre 0 et 40 W

Avant que la décohésion des films ne soit effective, l'influence de la puissance de polarisation appliquée pendant la croissance sur la structure cristalline a été étudiée par diffraction des rayons X (figure V.5). Le film déposé avec une polarisation de 50 W n'a pas pu être mesuré du fait de sa

trop rapide décohésion. Les diffractogrammes sont présentés en utilisant une échelle logarithmique afin de mieux observer les pics de diffraction ayant une faible intensité. En effet, on retrouve le même type de diffractogramme que précédemment pour le composé élaboré sans polarisation (voir figure V.2), c'est à dire une faible intensité des pics de diffraction correspondant aux plans (002), (101), (102), (103) et (112). La structure de cet échantillon est cohérente avec le modèle DRX simulé de la structure de type ZnO (groupe d'espace $P6_3mc$). Lors de l'application d'une polarisation, on observe un changement dans l'orientation par l'apparition d'un pic correspondant au plan (002) qui présente une forte intensité et aussi l'émergence d'un pic large correspondant au plan (004). Par conséquent, la croissance est préférentielle selon la direction [001] pour toutes les puissances de polarisation utilisées. De plus, on aperçoit une large enveloppe entre 30 et 38° pour les films préparés avec une polarisation suggérant la présence d'une fraction amorphisée dans le film. Il est possible que l'énergie des ions azote soit trop élevée et perturbe la nucléation qui conduit finalement à une structure de $MgSnN_2$ localement désordonnée.

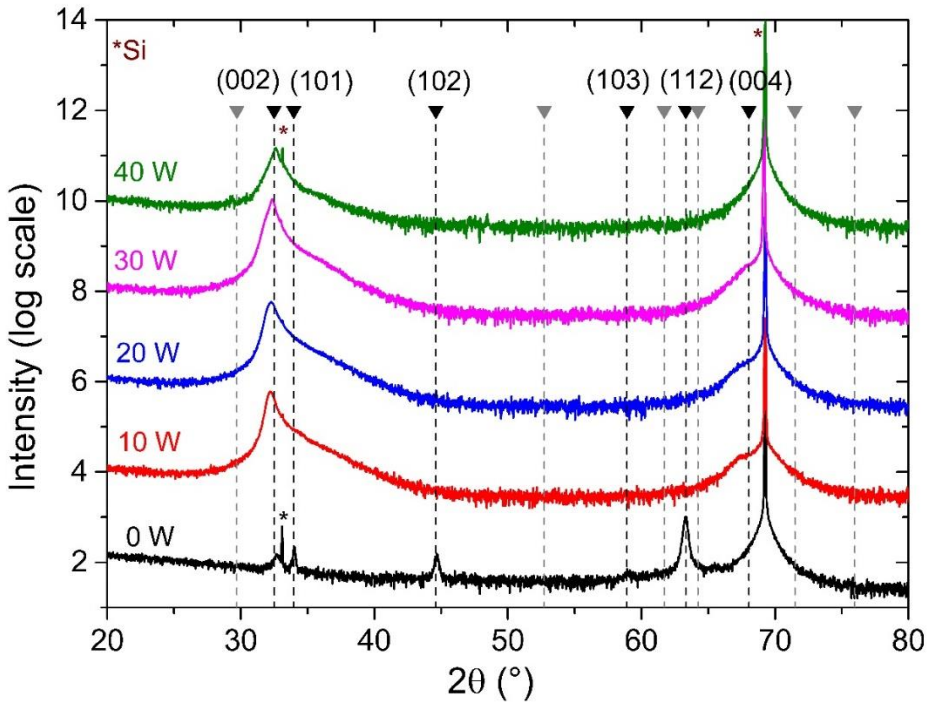


Figure V.5 : Diffractogrammes des rayons X des couches minces de $MgSnN_2$ polarisées de 0 à 40 W sur un substrat de silicium (représentés en échelle logarithmique). L'indexation correspond à une structure hexagonale ($P6_3mc$).

Pour conclure sur ces premiers travaux, la croissance des films de $MgSnN_2$ à température ambiante est délicate bien que la fenêtre de composition soit plus large pour obtenir des matériaux cristallisés en comparaison avec les composés à base de zinc. De plus, l'utilisation de la polarisation du substrat pour ce système ne peut être une solution car les contraintes sont trop importantes et conduisent à la décohésion du film. Afin d'améliorer la cristallinité, nous avons choisi de déposer les films à plus haute température ($100 < T_{sub} < 500$°C) pour améliorer la nucléation.

V.3 Paramètres d'élaboration des couches minces de $MgSnN_2$

Les couches minces de $MgSnN_2$ ont été déposées par co-pulvérisation magnétron réactive à différentes températures de substrat (T_{sub} allant jusqu'à 500°C) en utilisant deux cibles métalliques de Mg et Sn (puretés supérieures à 99,9 %) dans une atmosphère d'azote pur (figure V.6). Le diamètre des cibles est toujours de 2,00" et d'épaisseur 0,125", la distance entre les cibles et le porte-substrat est à nouveau fixée à 9 cm. Le porte-substrat est un bloc de molybdène inconel rotatif sur lequel les substrats (silice fondue et silicium) sont fixés et chauffés de 100 à 500°C. Tout comme dans le chapitre précédent et expliqué dans la partie II.2.1.6, la température est régulée par un PID et les valeurs reportées dans la suite font référence à la température de consigne.

Avant leur introduction dans la chambre, les substrats ont été nettoyés à l'éthanol avant d'être séchés au pistolet à air comprimé. Une première étape de décapage *in situ* à l'aide d'un plasma radiofréquence (50 W, 5 min) Ar/N_2 (avec un rapport de débit volumique de 1/3) a été réalisée pour nettoyer les surfaces des substrats. Pendant le procédé de croissance, la pression totale a été maintenue à 1 Pa avec un débit d'azote de 30 sccm. Pour obtenir des films dans des conditions reproductibles, les cibles ont été pulvérisées en fixant la puissance RF à 190 W sur la cible de Mg et le courant continu à 0,25 A sur la cible de Sn. La vitesse de croissance pour $MgSnN_2$ était d'environ 3,0 µm/h. La procédure de dépôt utilisée pour la croissance des films de $MgSnN_2$ est reproductible. En effet, cette série de dépôts a été réalisée une seconde fois avec les mêmes conditions et les deux séries d'échantillons présentent les mêmes structures et propriétés.

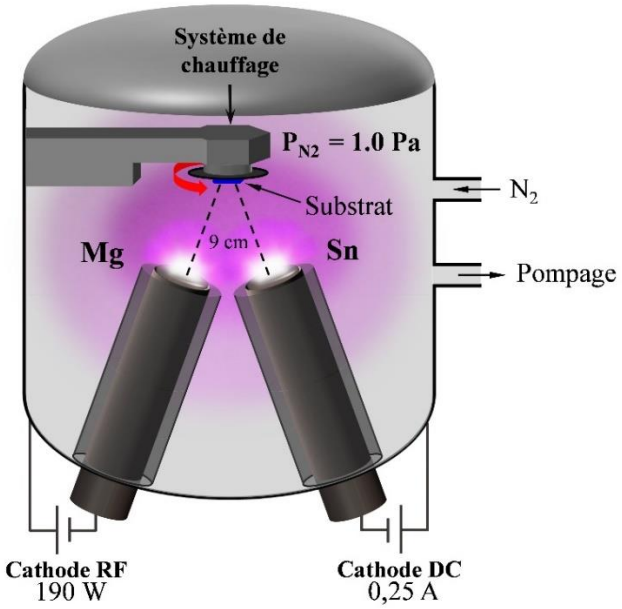


Figure V.6 : Représentation schématique de la chambre de co-pulvérisation magnétron réactive avec l'utilisation d'un porte-substrat chauffant.

V.4 Résultats et discussion

V.4.1 Étude de la composition des films $MgSnN_2$

Tout d'abord la composition des films a été mesurée par EDS pour étudier l'évolution de la stœchiométrie des matériaux en fonction de la température de croissance (tableau V.3). Comme la méthode EDS utilisée pour déterminer la composition du film peut surestimer la teneur en azote du film, le titre atomique $r = \frac{Mg}{Mg + Sn}$ est préféré pour montrer l'effet de la température de dépôt sur la composition du film. D'après les données fournies dans le tableau V.3, il apparaît clairement que les teneurs en métaux ne sont pas influencées par le changement de la température du substrat puisque ce titre atomique reste constant à 0,50 ± 0,01. De plus, les pourcentages atomiques de Mg et de Sn sont constants avec des valeurs supérieures à 20 % quelle que soit la température de dépôt. La concentration en oxygène est faible dans ces films (inférieure à 6 at. %). De ce fait, l'analyse à la microsonde n'a pas été jugée indispensable pour cette étude non axée sur l'oxydation des couches minces de $MgSnN_2$. Nous pouvons juste remarquer que la concentration élevée en azote est due à la mauvaise précision de la détermination des éléments légers par EDS sans utiliser de standard. On peut donc en conclure que la stœchiométrie des films de $MgSnN_2$ est bien contrôlée pour cette série d'échantillons.

Tableau V.3 : Composition chimique atomique des films de $MgSnN_2$ déposés à différentes températures de substrats (mesures EDS).

	Composition chimique (at. %)			
***T* (°C)**	N	Mg	Sn	Mg/(Mg+Sn)
***T*$_{amb}$**	56,5	22,1	21,4	0,51
100	58,2	20,9	20,9	0,50
200	56,7	21,5	21,8	0,50
300	58,6	21,2	20,2	0,51
400	56,3	22,3	21,4	0,51
500	57,9	21,4	20,7	0,51

V.4.2 Étude de la structure et de la morphologie des films $MgSnN_2$

V.4.2.1 *Structure cristallographique des films $MgSnN_2$*

L'analyse DRX en configuration spéculaire Bragg-Brentano montre l'influence de la température du substrat sur les films minces de $MgSnN_2$ (figure V.7). Les diffractogrammes mettent en évidence l'apparition de la phase $MgSnN_2$ avec l'augmentation de la température. Aucune autre phase métallique telle que Mg ou Sn n'est observée comme cela a été rapporté dans une étude précédente[32]. Les diffractogrammes des rayons X de $MgSnN_2$ peuvent être indexés avec la structure hexagonale de type ZnO (groupe d'espace : $P6_3mc$). À température ambiante, 3 pics de

diffraction, correspondant aux plans (002), (102) et (103) à respectivement 32,5, 44,6 et 58,9° sont observés. L'intensité du pic de diffraction (002) augmente avec la température du substrat, indiquant une amélioration progressive de la qualité cristalline du film avec la température de dépôt. L'émergence du pic (004) à 67,9° est également observée à partir de 300°C et son intensité augmente avec la température. Cette meilleure cristallinité peut être expliquée par l'augmentation de la mobilité des ad-atomes[134]. On retrouve pour des films déposés en température (entre 100 et 500°C), une orientation préférentielle marquée le long de la direction [002]. Cette structure orientée selon l'axe *c* est généralement observée pour les structures hexagonales comme ZnO[227] et $ZnSnN_2$[8].

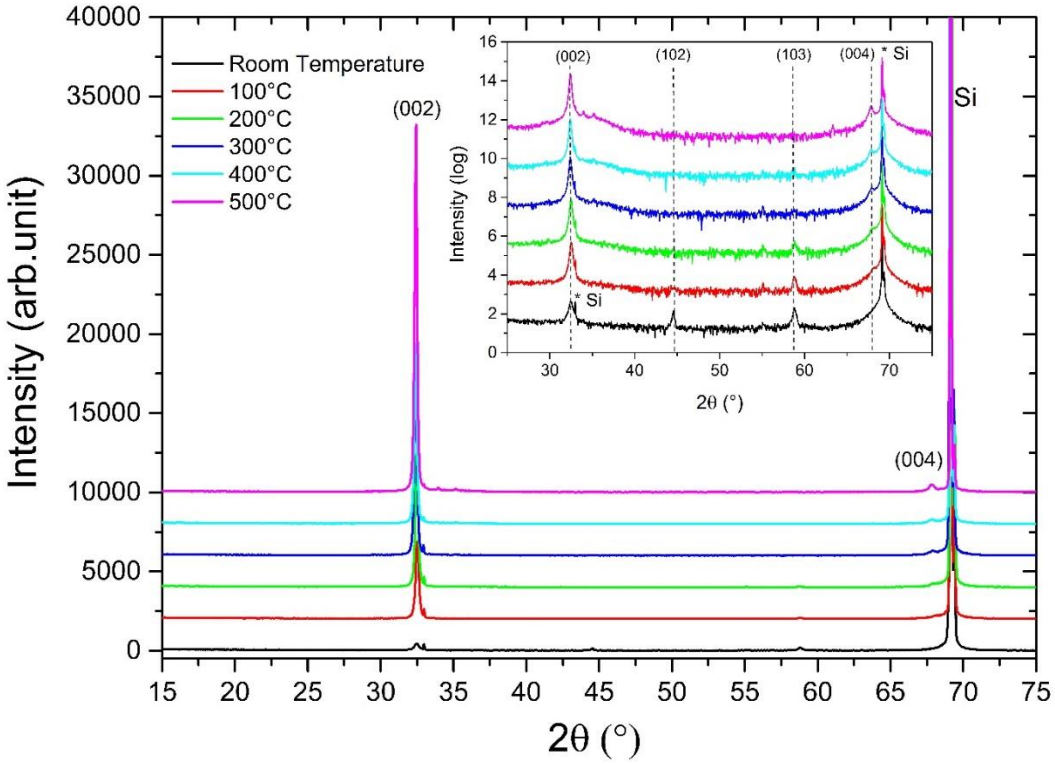


Figure V.7 : Diffractogrammes des rayons X des couches minces de $MgSnN_2$ déposées à des températures de l'ambiante à 500°C sur un substrat de silicium. L'indexation correspond à une structure hexagonale ($P6_3mc$). L'encart correspond à un agrandissement des diffractogrammes en échelle logarithmique dans la gamme 25-75°.

Du fait de cette orientation préférentielle seul le paramètre de maille *c* a pu être évalué à partir des diffractogrammes. L'évolution de *c* est représentée sur la figure V.7. À température ambiante la valeur de *c* est 5,506 Å, puis elle diminue à 5,499 Å lorsque la température du substrat est fixée à 100°C. Une augmentation linéaire de la valeur de *c* est ensuite observée entre 100°C et 400°C jusqu'à atteindre 5,516 Å. Puis *c* diminue légèrement à 500°C. Les valeurs des paramètres de maille que l'on retrouve dans la littérature sont donnés pour une structure de type wurtzite par Yamada *et al.*[34] : *a* = 3,38 ± 0,04 Å et *c* = 5,49 ± 0,02 Å. Nous observons donc un très bon accord entre nos résultats et ceux reportés dans la littérature.

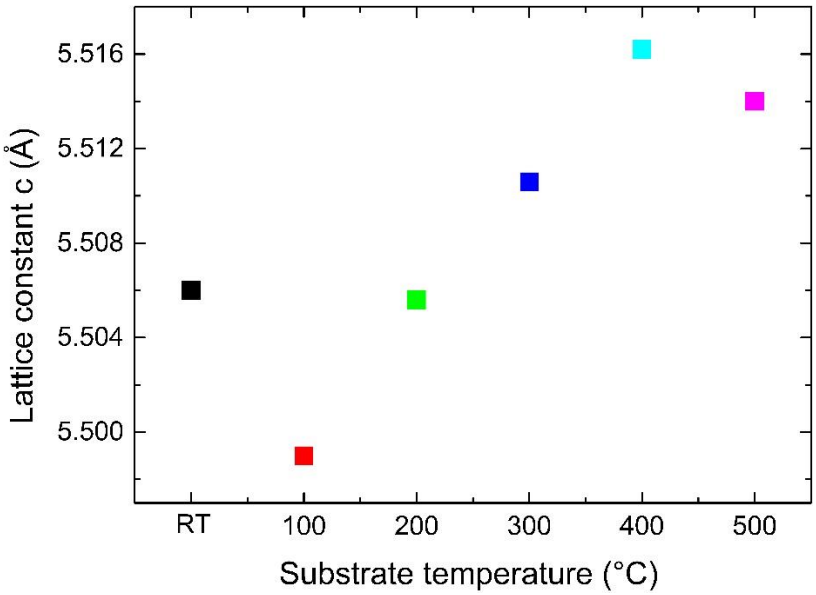


Figure V.8 : Évolution du paramètre de maille c en fonction de la température de dépôt

D'après les données extraites des diffractogrammes de la figure V.6, la taille des cristallites a été estimée à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction (002) en utilisant l'équation de Scherrer. La taille des cristallites et les variations de FWHM indiquées en fonction de la température du substrat sont reportées dans le tableau V.4. En augmentant la température du substrat, on constate que la taille des cristallites augmente. Une fois de plus, ce résultat peut être corrélé avec l'augmentation de la mobilité des ad-atomes due à l'énergie apportée par la température qui favorise la diffusion en surface des atomes.

Tableau V.4 : Taille des cristallites selon la direction [001], extraite des pics (002), des films minces de $MgSnN_2$ déposés à différentes températures de substrat.

Température du substrat (°C)	FWHM (002) en (°)	Taille des cristallites (nm)
T_{amb}	0,300	29
100	0,235	38
200	0,216	42
300	0,207	44
400	0,196	47
500	0,184	51

En utilisant la DRX en configuration spéculaire de Bragg-Brentano, il n'a pas été possible de déterminer précisément la structure des films déposés à une température supérieure ou égale à 100 °C en raison de leur forte texturation. La figure V.9 représente la somme des diffractogrammes des rayons X obtenus à différents angles χ, des films de $MgSnN_2$ élaborés à différentes températures sur des substrats de silice fondue. Grâce à cette méthode, les films de $MgSnN_2$ hautement texturés présentent un diffractogramme de type poudre, permettant d'obtenir toutes

les orientations présentes dans les films. Tous les pics de diffraction des films $MgSnN_2$ correspondent à la structure hexagonale de type ZnO (groupe spatial $P6_3mc$) avec des paramètres de maille égaux à : a = 3,459 Å et c = 5,506 Å pour le composé déposé à température ambiante. Nous n'observons pas de variation du paramètre c ici puisque les diffractogrammes ont été réalisés sur silice fondue ; nous ne pouvons donc pas ajuster les diffractogrammes en se basant sur la référence du substrat puisqu'il n'est pas cristallisé. Dans la littérature, la première structure cristalline rapportée de $MgSnN_2$ est considérée comme une structure « pseudo-wurtzite » avec une symétrie orthorhombique de type β-$NaFeO_2$ et de groupe spatial $Pna2_1$ (pour le calculs de propriétés électroniques)[23]. Lors de la synthèse de $MgSnN_2$ par MBE, les auteurs ont constaté que les films présentent principalement une structure dérivée de la wurtzite selon l'ordre dans le sous réseau cationique[28]. En utilisant la réaction de métathèse sous haute pression[29], les auteurs ont synthétisé des films de $MgSnN_2$ non stœchiométriques avec un rapport atomique Mg/Sn = 1,19 cristallisant dans une structure désordonnée de type NaCl avec un paramètre de maille a = 4,48 Å. En utilisant la pulvérisation RF[32], les films de $MgSnN_2$ ont été décrits par une structure wurtzite désordonnée cationique avec un groupe d'espace $Pna2_1$, assimilé à une structure orthorhombique. Les différents travaux présentés dans la littérature montrent donc une très grande variété de structures selon la méthode de croissance des films et des paramètres choisis.

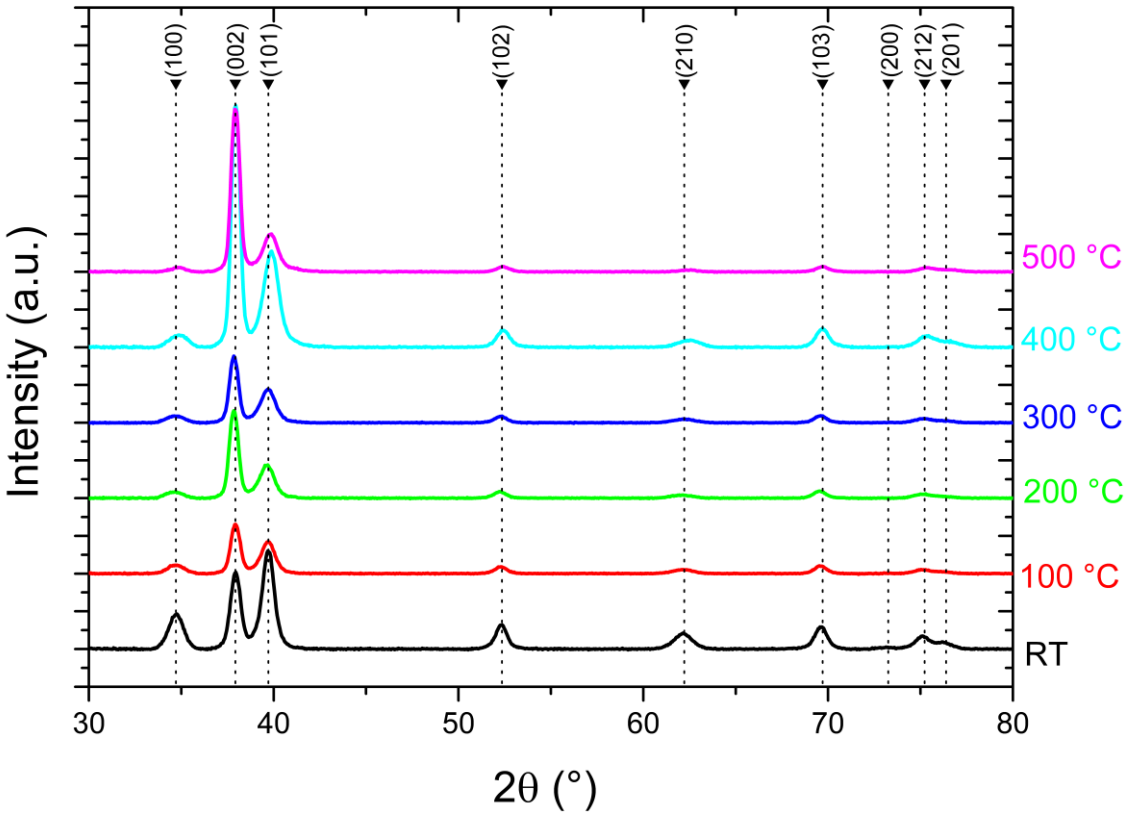


Figure V.9 : Diffractogrammes cumulés des rayons X obtenus à différents angles χ pour les films de $MgSnN_2$ déposés sur des substrats de silice fondue à différentes températures de substrat. Les indexations correspondent à la structure hexagonale ($P6_3mc$) avec les paramètres de maille suivant : a = 3,459 Å et c = 5,506 Å. Ces diffractogrammes ont été acquis à partir d'une anticathode en cobalt.

V.4.2.2 *Étude microstructurale des couches minces de $MgSnN_2$*

La microstructure des films $MgSnN_2$ a été caractérisée par MET sur des sections transverses de lames FIB (figure V.10). Les images en champ clair des sections transverses sont présentées dans les figures V.10a et 10d pour les films déposés respectivement à température ambiante et à 500°C. Pour les deux films, une microstructure colonnaire est clairement mise en évidence, comme le montrent également les images en champ sombre (figures V.10 et 10e). Une telle microstructure colonnaire est couramment observée pour les revêtements de nitrures binaires pulvérisés[2–14] et les films de nitrures ternaires[126,231]. La largeur des colonnes de l'échantillon déposé à température ambiante varie entre 37 et 52 nm (figure V.10a) tandis que la largeur des colonnes est comprise entre 40 et 53 nm pour le film déposé à T_{sub} = 500°C (figure V.10d). Le cliché de diffraction des électrons en aire sélectionnée (SAED) sur plusieurs colonnes est montré dans les encarts des figures V.10a et V.10d. Ces résultats SAED sont en bon accord avec ceux obtenus par DRX. En effet, la diffraction électronique obtenue sur le film déposé à température ambiante présente plusieurs anneaux caractéristiques d'un matériau polycristallin sans orientation préférentielle. En revanche, pour le film déposé à T_{sub} = 500°C, la SAED indique une orientation préférentielle de croissance le long de la direction [001].

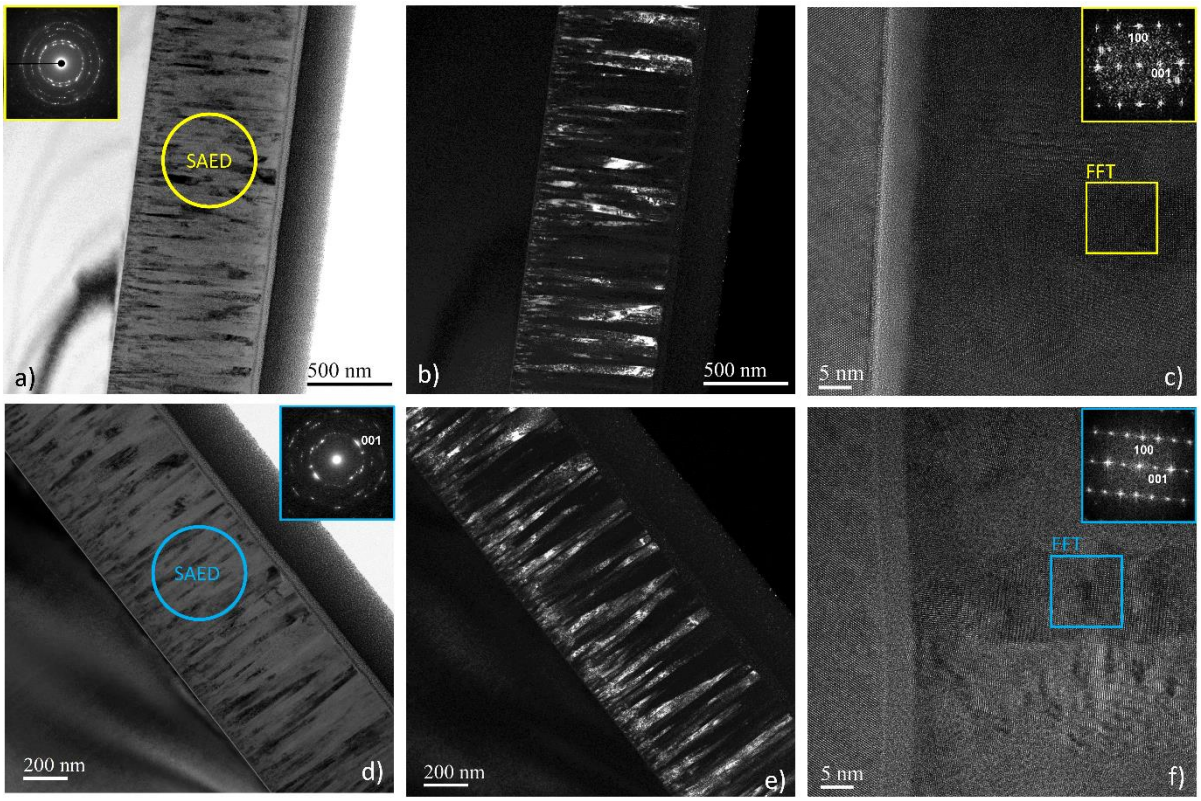


Figure V.10 : a) Image en champ clair et encart montrant le cliché de diffraction électronique en aire sélectionnée (SAED) des films de $MgSnN_2$ déposés à T_{sub} = a) température ambiante et d) 500°C. b) Image en champ sombre des films de $MgSnN_2$ déposés à T_{sub} =b) température ambiante et e) 500°C. Micrographie HRTEM et FFT correspondante de films minces de $MgSnN_2$ déposés à température ambiante c) et en utilisant T_{sub} = 500°C f).

L'image haute résolution (HRTEM) d'une colonne est représentée sur la figure V.10c pour T_{sub} = température ambiante et sur la figure V.10f pour T_{sub} = 500°C. Les deux clichés de diffraction sont indexés en considérant un axe de zone [010] et une structure hexagonale de type ZnO ($P6_3mc$). Comme le montre l'encart des deux figures, une colonne peut être assimilée à un monocristal de $MgSnN_2$ comme le confirme la FFT.

V.4.2.3 *Caractérisation structurale de l'environnement des atomes d'étain*

La figure V.11 montre un spectre Mössbauer obtenu sur le film déposé à T_{sub} = 400°C. Les résultats obtenus avec les autres échantillons sont similaires. Ils montrent tous un doublet avec un déplacement isomérique (IS) proche de 1,06 mm.s^{-1}, caractéristique des atomes d'étain avec un état d'oxydation +IV. Le doublet présente également une asymétrie due à la forte texture des couches minces déjà mise en évidence par les mesures de diffraction des rayons X et la diffraction des électrons en MET. Le tableau V.5 résume l'ensemble des paramètres hyperfins obtenus en fonction de la température de dépôt par simulation de la courbe expérimentale Mössbauer. La stabilité du décalage isomérique observé le long de la série peut être interprétée comme une composition chimique stable avec la température de dépôt. D'autre part, le couplage quadripolaire (QS) diminue avec l'augmentation de la température.

Tableau V.5 : Paramètres hyperfins (déplacement isomérique et couplage quadripolaire) des films de $MgSnN_2$ pour différentes températures de substrat.

Température du substrat (°C)	IS (mm/s)	QS (mm/s)
T_{amb}	1,058	0,937
100	1,069	0,938
200	1,063	0,930
300	1,063	0,920
400	1,057	0,910
500	1,049	0,905

Peu d'informations sur les paramètres Mössbauer du nitrure d'étain sont disponibles dans la littérature. Par exemple, Lima *et al.*[231] ont étudié des films de nitrure d'étain Sn_xN_y déposés par pulvérisation et ont démontré la présence de Sn^{4+} avec IS = 1,1 mm s^{-1} et QS = 0,67 mm s^{-1}. Plus récemment, Baggetto *et al.*[232] ont caractérisé des films de Sn_3N_4 et ont montré que dans cette structure spinelle, les absorptions caractéristiques représentent une somme d'atomes Sn^{4+} situés dans des sites octaédriques et tétraédriques avec QS = 0 mm s^{-1}. Le paramètre QS est directement lié à la symétrie du site cristallographique. Une valeur de QS proche de 0,94 mm s^{-1} indique que les atomes de Sn^{4+} sont dans un site asymétrique, et dans notre cas, un site tétraédrique allongé dans une direction. Une légère diminution de ce paramètre est observée avec la température de

synthèse, ce qui semble être cohérent avec une meilleure cristallisation du composé lorsque la température augmente.

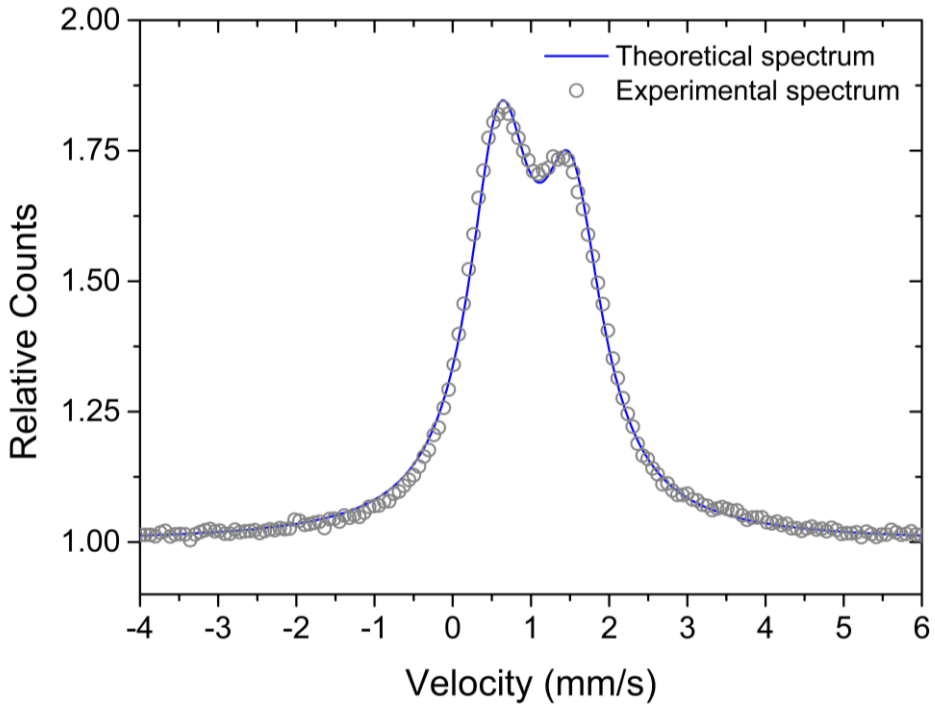


Figure V.11 : Spectre expérimental et calculé de Mössbauer ^{119}Sn pour un film de $MgSnN_2$ déposé à 400°C.

V.4.2.4 *Caractérisation de surface des films de $MgSnN_2$*

La spectroscopie de photoélectrons des rayons X (XPS) a été mise en œuvre pour approfondir la caractérisation de surface des films minces de $MgSnN_2$. Elle donne des informations sur la structure et la chimie (l'environnement et la composition) grâce à l'émission de photoélectrons de cœur caractéristiques des énergies propres de chaque élément. L'analyse a été réalisée à l'aide d'un spectromètre Thermo K-Alpha, travaillant avec la radiation Kα de l'aluminium (1486,68 eV), avec une taille de spot de 250 x 250 μm^2. Les spectres haute résolution des niveaux Mg 1s, N 1s, O 1s, Sn 3d, Mg KLL ainsi que la bande de valence ont été enregistrés à une énergie de passage de 20 eV, avec 20 balayages. Les premiers spectres de sondage ont également été enregistrés, et n'ont pas révélé de contamination des échantillons, à l'exception du carbone et de l'oxygène. Avant l'analyse, la surface a été nettoyée par décapage aux ions Ar^+. Le décapage a été effectué dans des conditions douces (200 eV, 60 s, courant moyen), afin de limiter l'altération chimique du film, tout en éliminant la couche de contamination. Bien que de tels paramètres limitent l'endommagement du film, une légère détérioration est tout de même possible. Un canon est utilisé pendant la mesure pour limiter le déplacement des charges. L'analyse des spectres a été faite en étant conscient du problème de référence du C 1s et de l'effet de charge des échantillons isolants[233–235]. Le spectre a donc été calibré avec le même décalage pour chaque niveau, afin d'obtenir des résultats cohérents

avec la position du bord de la bande de valence. Ces analyses ont été réalisées dans le cadre d'une collaboration avec l'Université de Namur (Belgique).

La figure V.12 présente les spectres XPS des films de $MgSnN_2$. Il est intéressant de noter qu'aucune différence significative n'est observée entre les différents échantillons. Le signal Mg 1s (figure V.12a) est composé d'une contribution centrée à 1303,9 eV, en accord avec la formation de nitrure car les contributions métallique et oxyde sont centrées respectivement à environ 1303,2 et 1305,0 eV[236]. Le signal Sn 3d (figure V.12b) est composé de deux contributions des deux doublets Sn 3d 5/2 et Sn 3d 3/2, centrées à 484,9 et 486,4 eV. La contribution la plus intense à 486,4 eV (représentant 90% de la surface) est attribuée au Sn^{4+}. La littérature attribue une valeur de 486,1 eV à Sn^{4+} dans Sn_xN_y[237] et 486,8 eV dans un film de nitrure d'étain[238] tandis que Ansari *et al.* ont montré la présence de Sn^{4+} à 486,3 eV[239]. Les résultats XPS sont donc en excellent accord avec ceux obtenus par spectrométrie Mössbauer. La légère contribution à 484,9 eV est probablement due à Sn^{2+} [236–238] qui peut provenir du décapage de la surface (effet réducteur des ions Ar^+), car aucune contribution liée à Sn^{2+} n'est mise en évidence par Mössbauer. Le rapport atomique Mg/Sn obtenu par XPS est proche de 55/45, et le faible écart par rapport à celui donné par EDS est attribué au fait que la surface ait été décapée avant l'analyse XPS, ce qui a légèrement modifié la stœchiométrie de surface. La formation du nitrure est confirmée par le signal N 1s (figure V.12c), présentant une seule contribution à 396,7 eV. En plus du Mg 1s, le niveau Auger Mg KLL (figure V.12d) a été enregistré, car il est plus sensible pour l'analyse chimique. Le signal est composé d'une contribution intense à 303,4 eV (énergie cinétique de 1183,3 eV) attribué au nitrure, et d'un épaulement à 305,5 eV (énergie cinétique de 1181,2 eV) attribué à l'oxyde. Ce résultat est en excellent accord avec l'analyse XPS de Bouvier *et al.* sur une poudre de nitrure[236]. La bande de valence XPS (figure V.12e) présente une contribution principale à 25,9 eV, attribuée aux niveaux 4d de Sn (elle est positionnée à 26,7 eV dans $ZnSnN_2$[81]). Dans la gamme 0-20 eV, trois contributions sont observées à ≈ 4eV, ≈ 8,5eV et ≈ 16eV. Celle observée à ≈ 4eV peut être attribué aux N-2p et Sn-5s en accord avec nos calculs DOS (paragraphe V.4.5.1). Cependant, les calculs ne permettent pas d'attribuer sans ambiguïté les deux autres contributions.

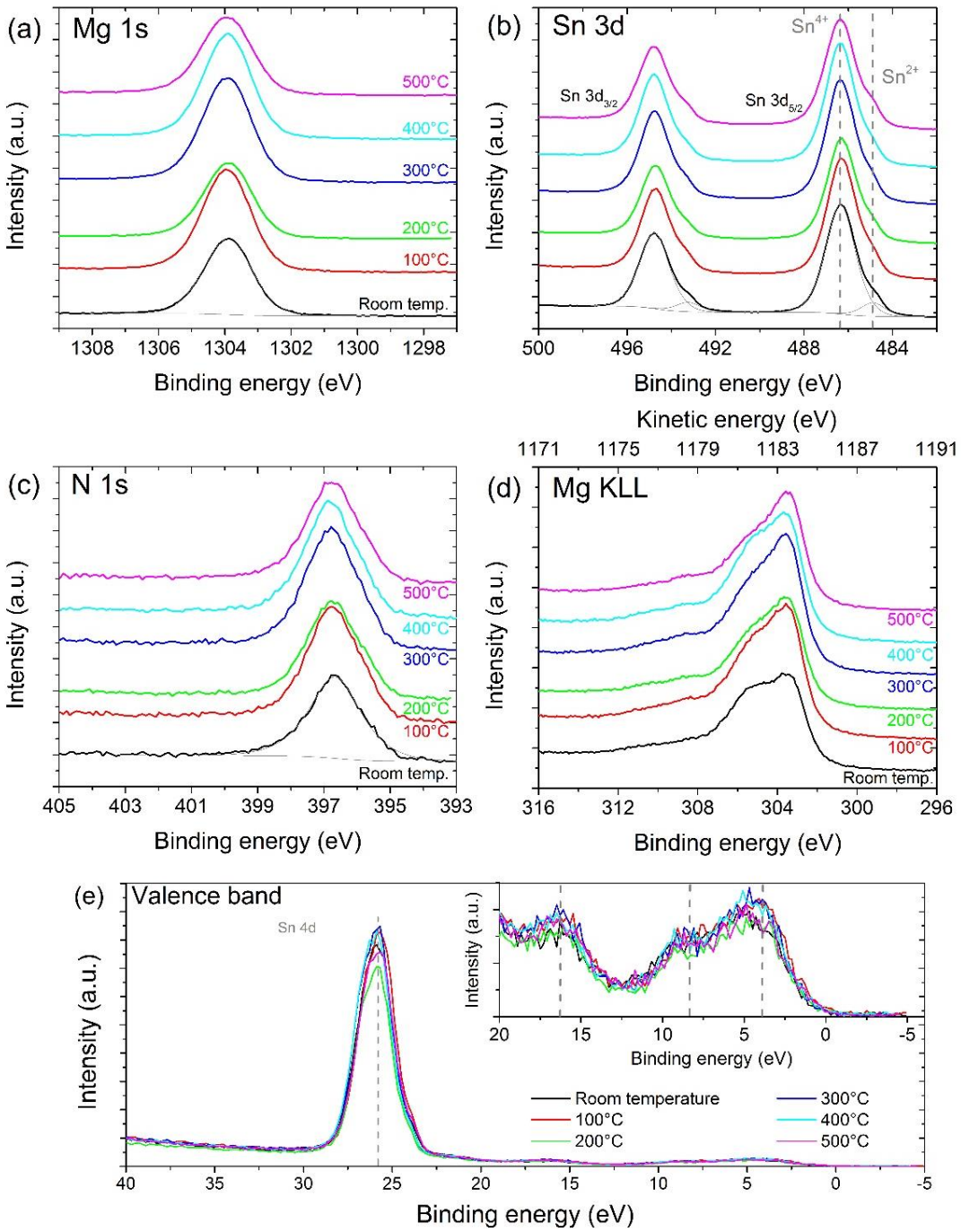


Figure V.12 : Analyse XPS des films $MgSnN_2$. Spectres à haute résolution des niveaux de cœur a) Mg 1s, b) Sn 3d, c) N 1s, d) Mg KLL Auger et e) les spectres de bande de valence XPS du film déposé à différentes températures.

V.4.3 Étude expérimentale des propriétés optiques

La transmittance des films dans le domaine UV-visible-NIR est représentée sur la figure V.13. L'épaisseur de tous les films se situe dans la gamme des 700-800 nm. Sur les spectres de transmittance, on retrouve des franges d'interférence causées par les réflexions multiples aux deux interfaces du système air / $MgSnN_2$ / substrat de silice fondue. Dans le domaine visible, il n'y a pas de forte influence de la température de dépôt sur la transmittance du film. Cependant, on remarque un décalage du seuil d'absorption vers le bleu lorsque la température de dépôt

augmente. La principale différence sur ces spectres de transmittance est liée au comportement des films dans le domaine NIR. L'augmentation de la température de dépôt s'accompagne d'une diminution progressive de la transmission dans le proche infrarouge.

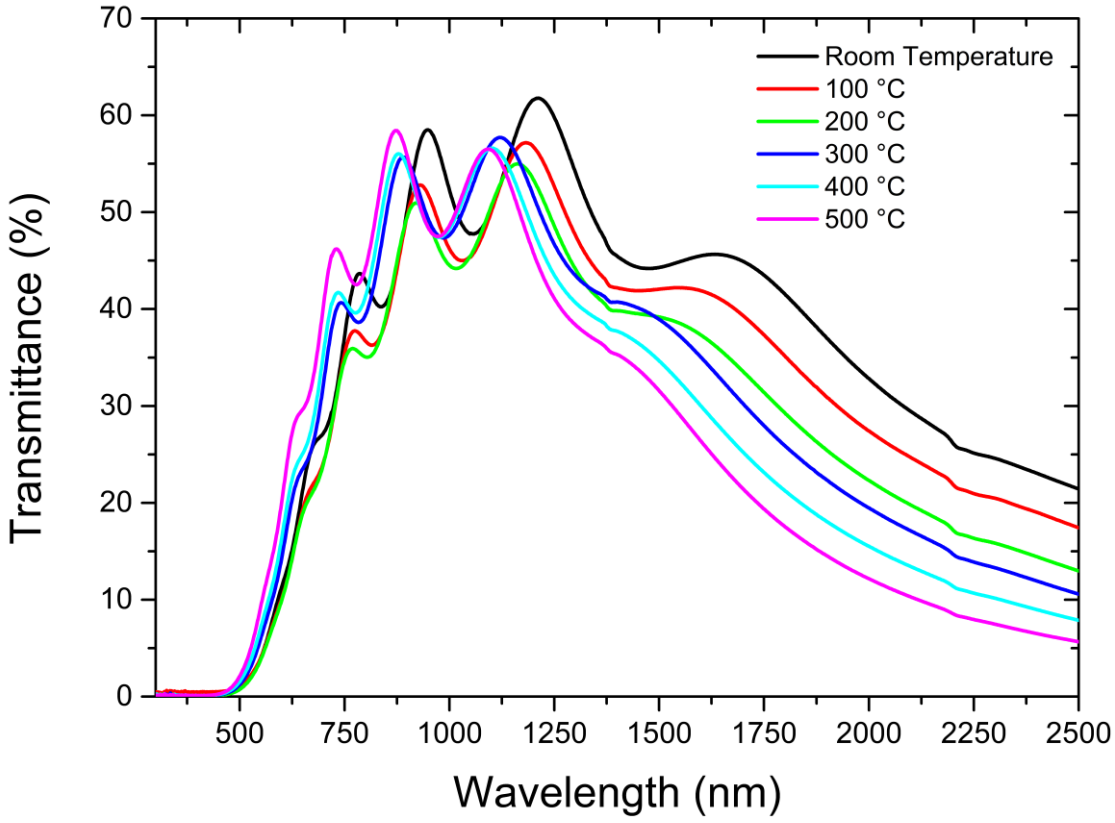


Figure V.13 : Courbes de transmittance des couches minces de $MgSnN_2$ déposées à différentes températures.

Le tableau V.6 résume les valeurs d'énergie de bande interdite optique du $MgSnN_2$ (E_G) déterminées à partir des données de transmittance en utilisant la méthode de Tauc. Le $MgSnN_2$ étant rapporté comme étant un semi-conducteur direct, la détermination de la valeur E_G est basée sur le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$) et par extrapolation de la partie linéaire avec l'axe des abscisses. Jusqu'à une température de dépôt de 300°C, l'énergie de bande interdite optique n'évolue pas de manière significative et reste au voisinage de 2,28 eV. Lorsque l'on continue d'augmenter la température de dépôt, une augmentation de l'énergie de bande interdite optique est observée jusqu'à 2,43 eV. Les valeurs d'énergie de bande interdite sont comparables à celles obtenues dans la littérature. La valeur basse d'énergie de bande interdite, c'est-à-dire 2,27 eV, correspond à la valeur théorique calculée par S. Lyu *et al.* (2,28 eV)[130]. Kawamura *et al.*[29] ont obtenu une énergie de bande interdite d'environ 2,3 eV. Par ellipsométrie spectroscopique, Greenaway *et al.*[32] ont rapporté une énergie de bande interdite proche de 2,0 eV. Récemment, Yamada *et al.*[34] ont montré que le film mince de $MgSnN_2$ présente une énergie de bande interdite proche de 2,3 eV.

Tableau V.6 : Énergie de bande interdite (E_G) des films de $MgSnN_2$ déposés à différentes températures. L'incertitude de la détermination de la valeur E_G est de ± 0,03 eV.

Température du substrat (°C)	E_G (eV)
T_{amb}	2,27
100	2,28
200	2,29
300	2,28
400	2,38
500	2,43

V.4.4 Étude des propriétés électriques des films de $MgSnN_2$

La résistivité électrique et la mobilité des films minces de $MgSnN_2$ déposés à différentes T_{sub} ont été mesurées par effet Hall (figure V.14). Pour toutes les températures de dépôt, les films présentent un comportement de type n ; les porteurs de charge majoritaires sont donc des électrons. La résistivité électrique a tendance à diminuer en fonction de la température de dépôt puisqu'elle décroit de 0,137 (à température ambiante) à 0,012 Ω.cm (à 500°C) bien que la bande interdite augmente. Ce résultat peut être corrélé à l'augmentation de la taille des cristallites calculée à partir de la diffraction des rayons X (tableau V.4). En effet, ce comportement peut être expliqué par la diminution du nombre de joints de grains dans les films déposés à haute température. Duan *et al.* ont également rapporté le même comportement après un recuit des couches minces de $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$[240]. La mobilité en fonction de la température du substrat a été représentée sur la même figure V.14. Par rapport à la résistivité électrique, la mobilité des électrons montre une augmentation avec la température. La tendance observée confirme l'hypothèse faite précédemment considérant l'influence de la taille des grains. La concentration en électrons des couches minces de $MgSnN_2$ a également été déterminée par des mesures d'effet Hall. La densité de porteurs de charge varie de 1,8 à 2,9 x 10^{20} cm^{-3} lorsque la température du substrat augmente de la température ambiante à 500°C (figure V.15). Les premières valeurs mesurées de la concentration en électrons pour $MgSnN_2$ ont été données par Greenaway *et al.*[32] pour des films déposés par pulvérisation RF. Ils ont obtenu une concentration d'électrons d'environ 10^{19} - 10^{20} cm^{-3}. Yamada *et al.*[34] ont ensuite mesuré les concentrations en électrons pour différentes teneurs en Mg et Sn. Ils ont obtenu une concentration d'électrons de l'ordre de 10^{18} cm^{-3} pour le film riche en Mg et 10^{20} cm^{-3} pour celui riche en Sn. En parallèle à ces mesures de densité de porteurs majoritaires, l'évolution de l'énergie de bande interdite optique en fonction de la température de dépôt est également reportée sur la figure V.15.

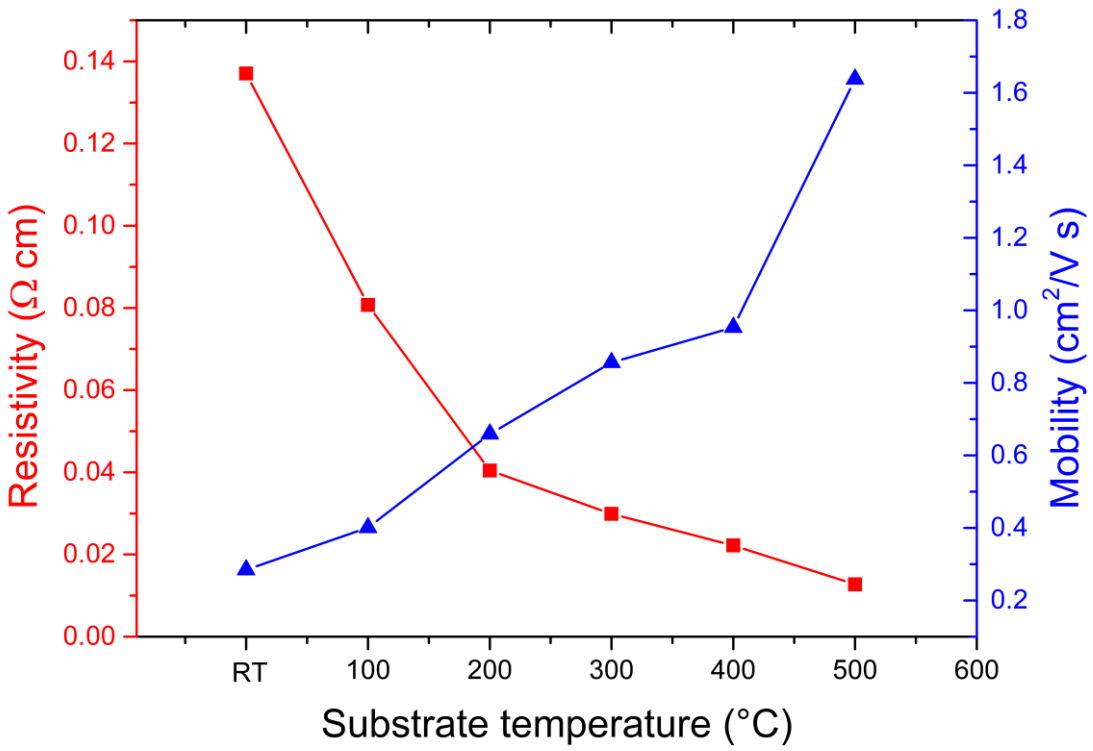


Figure V.14 : Évolution de la résistivité électrique (en rouge) et de la mobilité des électrons (en bleu) dans les couches minces de $MgSnN_2$ en fonction de la température de dépôt.

Il est intéressant de noter qu'une corrélation existe entre la densité de porteurs de charge et l'évolution de l'énergie de bande interdite en fonction de la température. L'augmentation conjointe de la bande interdite optique et de la concentration de porteurs (n_e) dans le film pourrait être expliquée et interprétée par l'effet Burstein-Moss (ΔE_g^{BM}). Dans les semi-conducteurs de type n, l'énergie de bande interdite optique (E_g^{opt}) peut être exprimée par l'équation suivante[7] :

$$E_g^{opt} = E_g^{int} + \Delta E_g^{BM} = E_G + \frac{\hbar^2}{2m_{vc}^*}(3\pi^2 n_e)^{\frac{2}{3}} \qquad (V.1)$$

où E_g^{int} est l'énergie de bande interdite intrinsèque et m_{vc}^* est la masse effective réduite et est dérivée des masses effectives des bandes de valence et de conduction, m_v^* et m_c^*, par l'équation :

$$\frac{1}{m_{vc}^*} = \frac{1}{m_v^*} + \frac{1}{m_c^*} \qquad (V.2)$$

L'effet Burstein-Moss a déjà été rapporté pour des couches minces de $MgSnN_2$ avec une concentration de porteurs de charge supérieure à 10^{20} cm^{-3} [34]. De plus, comme nous l'avons déjà vu dans le chapitre 3 (cf paragraphe III.4.5.2), l'effet Burstein-Moss est également responsable de la surestimation de l'énergie de bande interdite mesurée dans plusieurs films de $ZnSnN_2$[7,19,21,60,129].

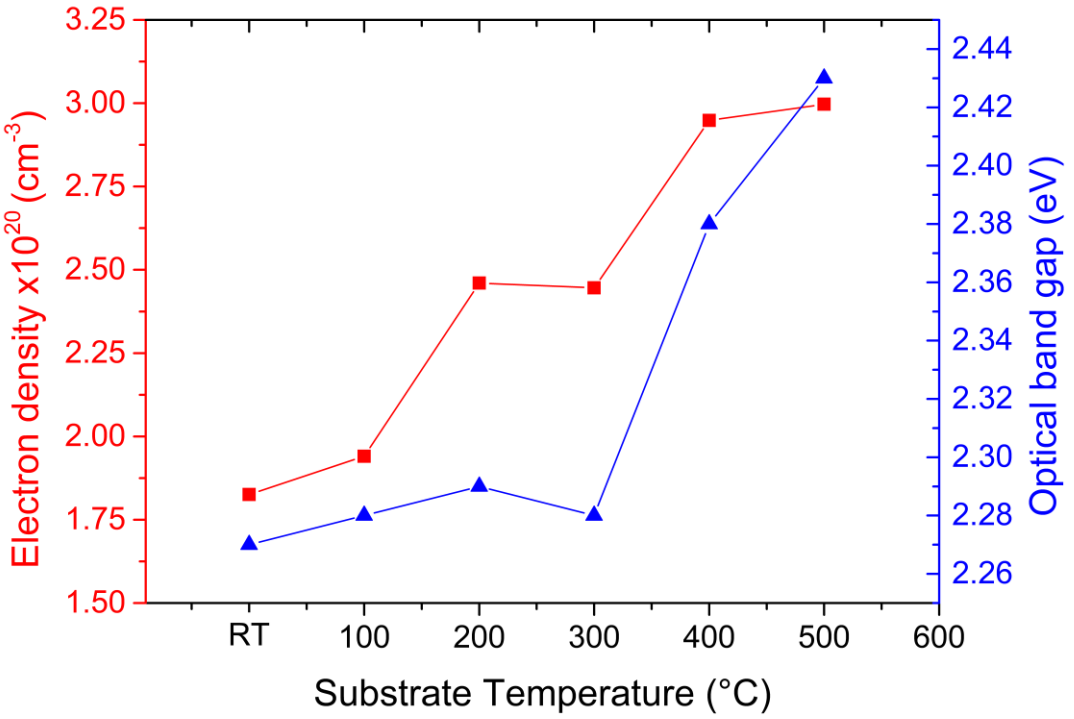


Figure V.15 : Influence de la température de dépôt sur la densité électronique (en rouge) et l'énergie de bande interdite optique des couches minces de $MgSnN_2$ (en bleu).

Dans ce chapitre, la masse effective réduite expérimentale (m^*_{vc}) a été calculée en utilisant les données de la figure V.13 et V.15 pour le calcul du terme ΔE_g^{BM} de l'équation (*V.1*). Dans la figure V.16, la bande interdite optique a été tracée en fonction de la densité de porteurs à la puissance $^2/_3$. La pente a été calculée en ajustant ces points linéairement et s'est avérée être 1,09 x10^{-14} eV.cm^2, conduisant à $m^*_{vc} = 0{,}3m_e$. Cette valeur est le premier résultat expérimental pour des films stœchiométriques de $MgSnN_2$ avec une structure hexagonale. En parallèle, Yamada *et al.*[34] avaient déjà rapporté une valeur théorique de m^*_{vc} d'environ $0{,}7m_e$ pour $MgSnN_2$ avec une structure hexagonale pour une stœchiométrie différente.

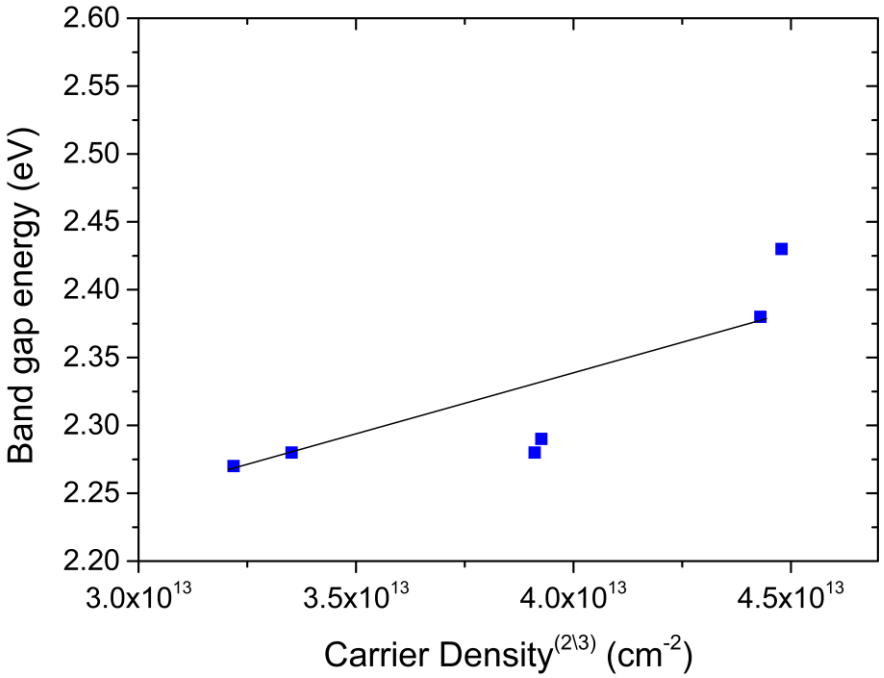


Figure V.16 : Énergie de bande interdite optique des films minces de $MgSnN_2$ en fonction de la densité électronique à la puissance 2/3

V.4.5 Détermination théorique (DFT) des propriétés de $MgSnN_2$

V.4.5.1 *Étude de la structure et des propriétés électroniques*

Des études théoriques sur $MgSnN_2$ ont déjà été publiées notamment par Dumre *et al.*[33] qui ont calculé les énergies de formation des trois structures différentes : NaCl désordonné, wurtzite désordonné et orthorhombique. Il s'en dégage que la phase orthorhombique est la plus stable des structures de $MgSnN_2$. Un an auparavant, Greenaway *et al.*[32] ont également montré que les groupes d'espace $Pna2_1$ et $Pmc2_1$ (appelés wurtzite dans ces travaux) étaient les plus favorables du point de vue énergétique. Bien que nos caractérisations DRX et MET aient convergé vers une structure wurtzite de type ZnO, il reste compliqué de créer une structure cristalline, dérivée de la wurtzite désordonnée sur le sous-réseau cationique de groupe spatial $P6_3mc$, en raison des mêmes positions atomiques de Mg et Sn substitués de manière aléatoire. Pour toutes ces raisons, nous avons choisi d'étudier les deux mailles orthorhombiques avec les groupes d'espace $Pna2_1$ et $Pmc2_1$. Les calculs sont résolus avec un nombre de points k = 5000 dans la zone de Brillouin et réalisés avec le code Wien2K. La fonctionnelle mBJ est basée sur la méthode du potentiel effectif optimisé (OEP) et cette correction est aussi précise que les fonctionnelles hybrides (telle que HSE06) pour la prédiction de l'énergie de bande interdite avec un coût de calcul inférieur[241]. La structure de bande et la densité d'états correspondante pour les deux structures sont représentées sur la figure V.17. Ces calculs électroniques confirment que la bande interdite est directe pour les deux groupes d'espace de $MgSnN_2$ orthorhombique avec un maximum de bande de valence (VBM) et un minimum de bande de conduction (CBM) situés au point Γ de la zone de

Brillouin. Les énergies de bandes interdites calculées sont respectivement E_G = 2,34 eV et 2,23 eV pour les groupes d'espace $Pna2_1$ et le $Pmc2_1$. L'énergie de la bande interdite optique expérimentale varie de 2,28 eV à 2,43 eV (tableau V.6) et est donc en très bon accord avec les valeurs prédites.

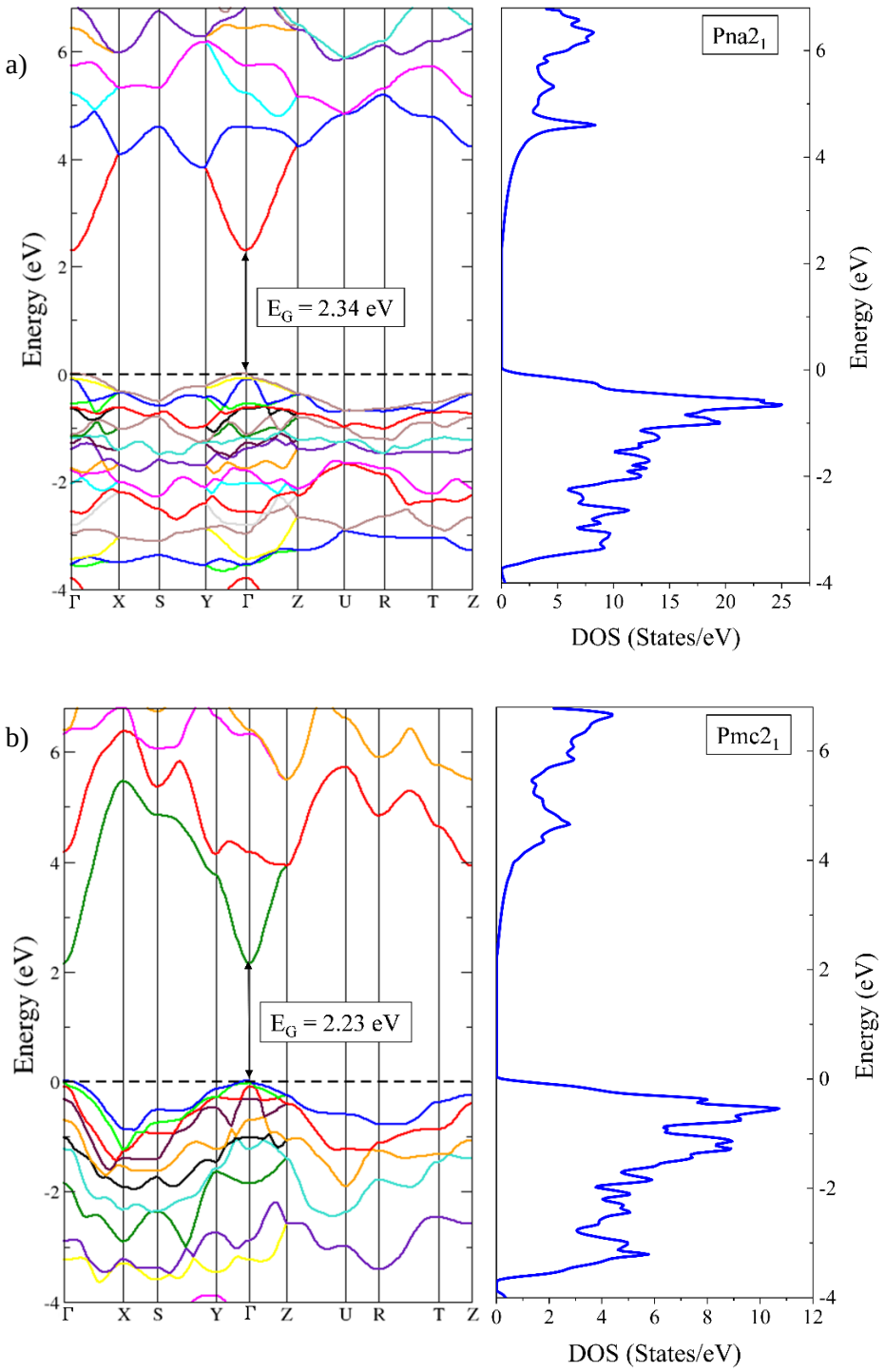
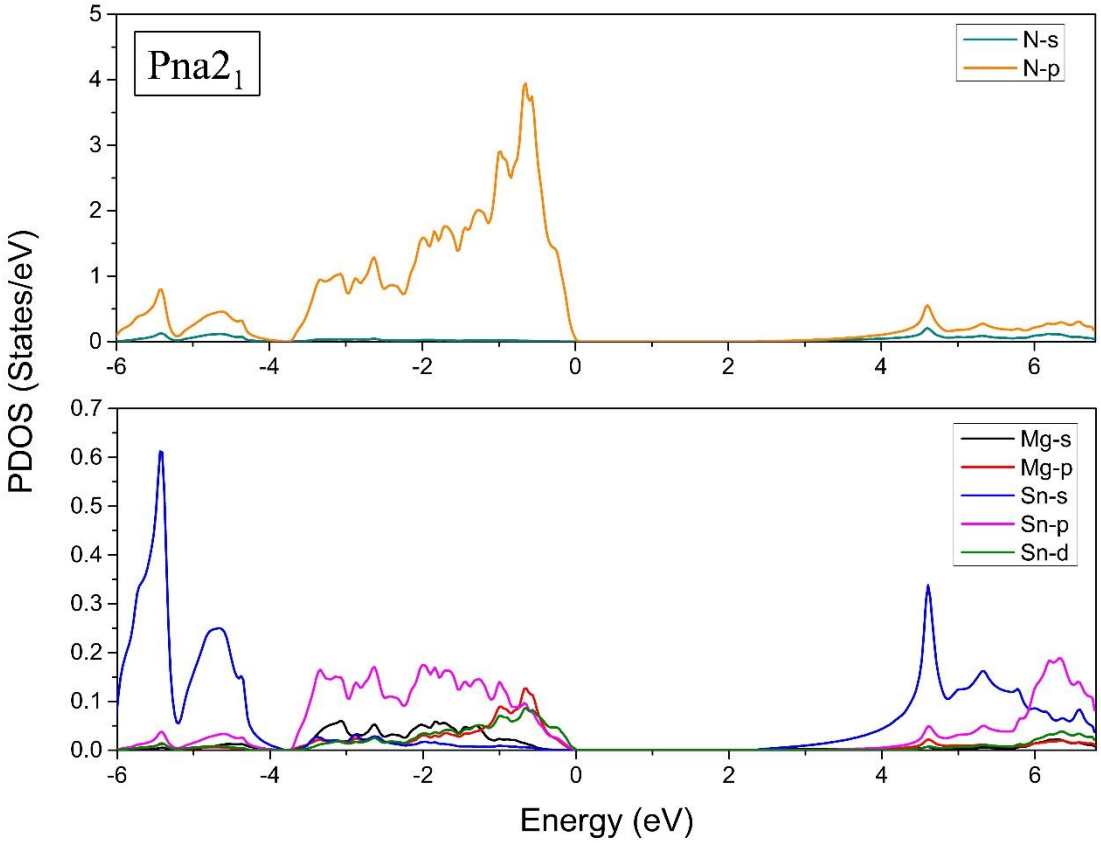


Figure V.17 : Structure de bande électronique avec la densité d'état correspondante pour deux structures orthorhombiques de $MgSnN_2$ a) $Pna2_1$ et b) $Pmc2_1$

Les densités d'états partielles (PDOS) de $MgSnN_2$ pour les deux structures orthorhombiques ont été ensuite calculées et représentées sur la figure V.18. Nous pouvons en déduire que le maximum de la bande de valence résulte principalement de la contribution des orbitales N 2p avec les états 2p du Mg et 4d et 5p de Sn. Quant au minimum de la bande de conduction, il est dominé par les orbitales N 2s et 2p avec les orbitales Sn 5s, conduisant à une hybridation sp^3 dans la coordination tétraédrique. Pour les deux groupes d'espace $Pna2_1$ et $Pmc2_1$, la plus large contribution des états Sn 5s se trouve à des énergies inférieures dans la bande de valence (en dessous de -4 eV) et dans la CBM. Les deux structures présentent une hybridation assez similaire entre les atomes N-2p et les atomes métalliques (principalement des états p) dans la VBM, ce qui implique la présence de couplage p-p.

Dans un travail précédent, Punya *et al.*[23] ont calculé une énergie de bande interdite plus importante mais un PDOS similaire avec la même contribution des orbitales atomiques. De plus, par la détermination des masses effectives suivant les trois axes *x*, *y*, *z* pour les états proches de la VBM et la CBM, ils ont expliqué que la faible dispersion dans le minimum de la bande de conduction est due à la faible masse effective des électrons.

a)



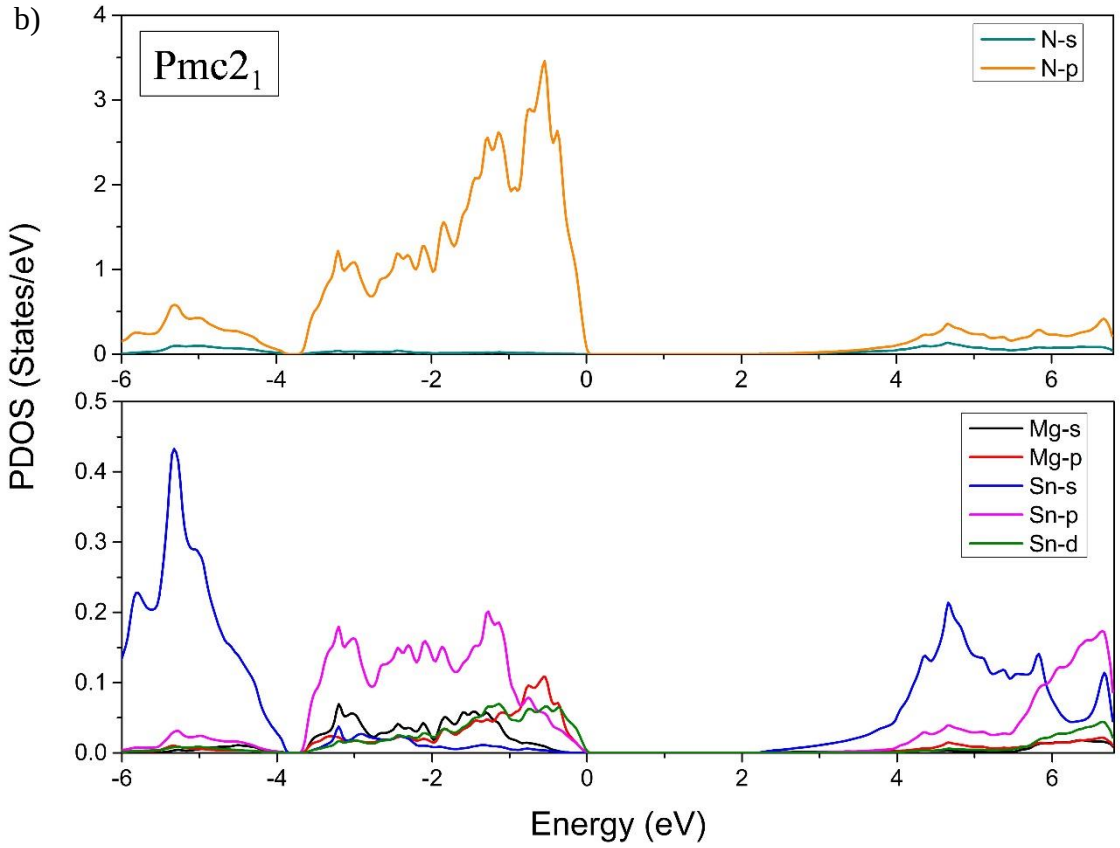


Figure V.18 : Densité d'états partielle pour les deux structures orthorhombique de $MgSnN_2$: a) $Pna2_1$ et b) $Pmc2_1$.

V.4.5.2 *Étude des propriétés optiques calculées*

Les propriétés optiques de $MgSnN_2$ ont été calculées et comparées aux résultats expérimentaux obtenus précédemment. La figure V.19 compare le coefficient d'absorption calculé à partir des spectres de transmittance UV-vis-PIR et le coefficient d'absorption calculé par DFT pour les deux structures $Pna2_1$ et $Pmc2_1$. Les franges d'interférence correspondent à des réflexions multiples par les différentes surfaces. La faible différence du seuil d'absorption entre les structures $Pna2_1$ et $Pmc2_1$ est due à la faible variation de l'énergie de la bande interdite. Le meilleur accord entre le coefficient d'absorption théorique et expérimental est observé pour 400°C et 500°C. Tous les films présentent un coefficient d'absorption supérieur à 10^4 cm^{-1}, ce qui signifie qu'ils pourraient être de bons candidats pour des applications optiques comme les couches actives des LEDs.

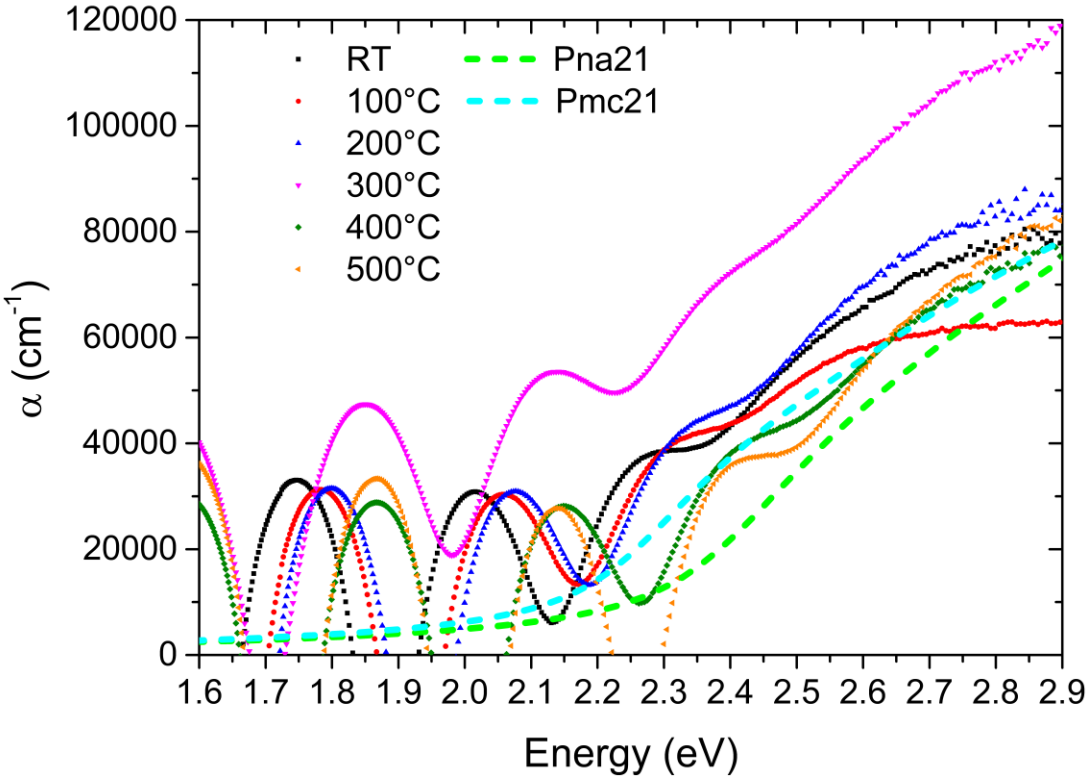


Figure V.19 : Comparaison entre le coefficient d'absorption expérimental (à différentes températures) et calculé pour deux groupes d'espace orthorhombiques $Pna2_1$ et $Pmc2_1$.

L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction peuvent également être prédits et sont présentés figure V.20. Un comportement similaire est observé pour les deux groupes d'espace avec un décalage constant entre les deux indices de réfraction d'environ 0,1. Dans la gamme d'énergie de 0 à 4 eV, les indices de réfraction simulés varient respectivement d'environ 2,1 à 2,35 et de 2,0 à 2,1 pour les deux structures $Pna2_1$ et $Pmc2_1$. Le coefficient d'extinction commence à augmenter à partir de l'énergie de la bande interdite jusqu'à environ 0,4 et 0,25 à 4 eV pour les deux groupes d'espace $Pna2_1$ et $Pmc2_1$. Ces valeurs sont comparables aux propriétés optiques mesurées et calculées par ellipsométrie spectroscopique par Greenaway *et al.*[32]. L'indice de réfraction à différentes températures a été donné entre 1,9 et 2,3 et le coefficient d'extinction augmente avec la température de 0,2 jusqu'à 0,5 à 4 eV.

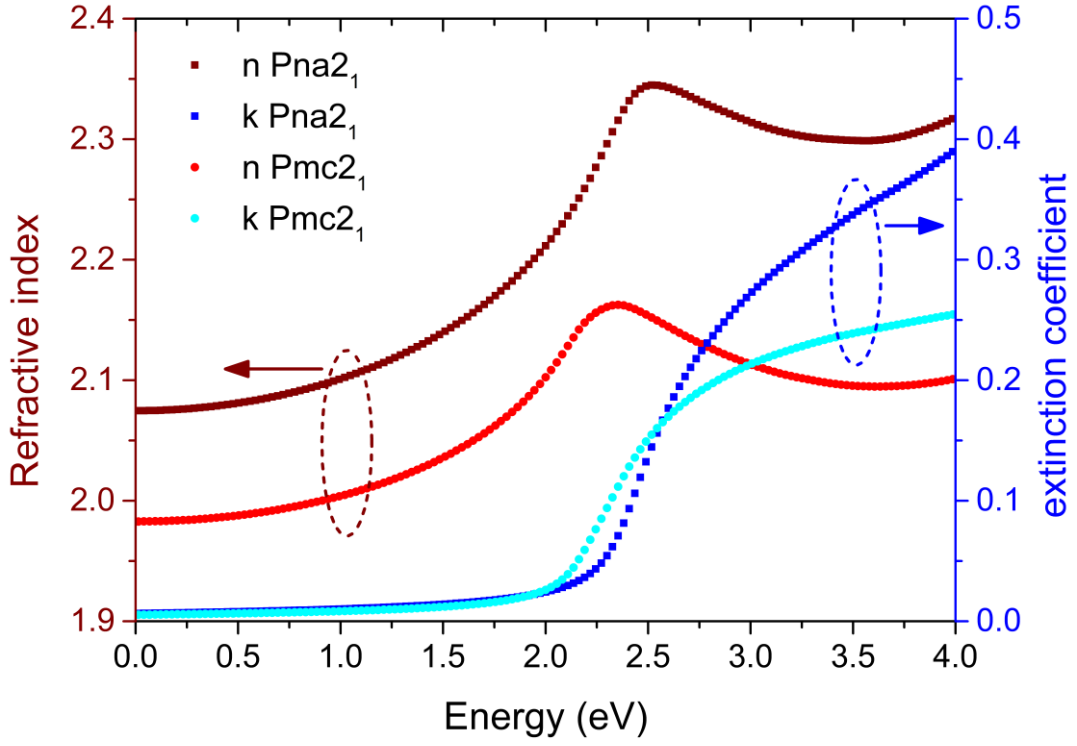


Figure V.20 : Indice de réfraction et coefficient d'extinction théoriques pour $MgSnN_2$ pour les groupes d'espace $Pna2_1$ et $Pmc2_1$ en fonction de l'énergie.

V.5 Discussion et conclusion

En utilisant un procédé de co-pulvérisation réactive, des films minces de $MgSnN_2$ ont été déposés sur des substrats de silice fondue, de verre et de silicium à différentes températures. Les résultats de DRX ne montrent aucune phase métallique de Mg ou Sn et tous les échantillons cristallisent dans la même structure hexagonale, ce qui indique le succès de la synthèse de ce matériau encore peu connu. À température ambiante, les films minces de $MgSnN_2$ montrent une orientation aléatoire dans les directions [002], [102] et [103], tandis qu'une orientation préférentielle le long de la direction [001] est remarquée dès que la température de dépôt est supérieure à 100°C. L'intensité du pic de diffraction (002) augmente avec la température appliquée sur le substrat, indiquant une amélioration progressive de la qualité cristalline du film. D'après les observations de coupes transverses au MET, les films de $MgSnN_2$ ont une croissance colonnaire. La spectrométrie Mössbauer a été utilisée pour caractériser l'environnement chimique des atomes d'étain. Seuls les atomes Sn^{4+} en configuration tétraédrique ont été mis en évidence par cette analyse. Un tel résultat a été confirmé par des analyses XPS. En utilisant des mesures d'effet Hall, la résistivité électrique, la mobilité et la concentration de porteurs de charge des films minces de $MgSnN_2$ déposés à différentes températures ont été mesurées. En fonction de la température, la résistivité et la mobilité présentent des comportements opposés. La mobilité des électrons est comprise entre 0,25 et 1,67 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ alors que la résistivité électrique diminue de 0,137 à 0,012 Ω.cm. De plus, la concentration de porteurs augmente légèrement avec la température de dépôt sans pour autant changer d'ordre de grandeur : 10^{20} cm^{-3}. Cependant, l'énergie de bande interdite optique des films minces de $MgSnN_2$ varie de 2,27 à 2,43 eV en augmentant la température du substrat. L'effet Burstein-Moss peut être responsable des variations observées par les mesures optiques et électriques. Enfin, la détermination de la masse effective réduite expérimentale (m^*_{vc}) a été entreprise. Dans nos films de structure hexagonale, Elle est égale à $m^*_{vc} = 0{,}3m_e$. Les calculs DFT montrent que les propriétés optoélectroniques des deux phases les plus stables de $MgSnN_2$ sont en bon accord avec les caractéristiques déterminées sur les films déposés à différentes températures. L'énergie de la bande interdite électronique est prédite à 2,34 eV et 2,23 eV pour respectivement les phases orthorhombiques $Pna2_1$ et $Pmc2_1$. Les valeurs théoriques de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction ont été calculées en fonction de l'énergie des photons et sont proches des valeurs mesurées relevées dans la littérature.

Conclusion et perspectives générales

Ces travaux de thèse se sont déroulés dans le cadre d'un projet ANR (projet OPERA - (ANR-17-CE05-0022)) porté par l'Institut Jean-Lamour avec 3 autres partenaires français. Cette thèse a été dédiée à l'étude d'une partie des semi-conducteurs de la famille II-IV-N_2 déposés en couches minces par co-pulvérisation cathodique réactive magnétron. L'objectif était double : décrire l'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés de ce ces films ainsi que de proposer des pistes d'amélioration de ces propriétés pour tendre vers des matériaux capables d'être utilisés dans des dispositifs photovoltaïques. Cette famille de matériaux permettrait de réduire les coûts des matières premières, de diversifier la demande en minéraux, d'augmenter l'efficacité de rendement, ainsi que de réduire l'impact environnemental des cellules. Par ailleurs, il est important de souligner que la recherche de demain, en terme de nouveaux matériaux, se fera en étroite collaboration avec la simulation et la prédiction des propriétés. Par conséquent, la recherche expérimentale réalisée ici sur les matériaux $ZnSnN_2$, $ZnGeN_2$ et $MgSnN_2$, soutenue par des calculs théoriques, a permis de dégager des nouveaux angles d'études. En effet, dans le premier chapitre dédié à l'étude bibliographique, nous avons présenté le potentiel de ces semi-conducteurs grâce à leurs propriétés modulables et les difficultés observées lors de leur croissance. A partir de résultats acquis avec différents moyens de caractérisation, les propriétés fondamentales de ces matériaux ont été présentés et des problématiques comme la vaporisation du zinc à haute température, la contamination à l'oxygène ou encore la cristallisation délicate ont été discutées.

Par la suite, le procédé d'élaboration et les méthodes de caractérisations ont été décrites. Nous avons décidé de travailler dans la même configuration de croissance pour les trois composés : la co-pulvérisation magnétron réactive de cibles métalliques sous une pression de travail d'azote pur d'1 Pa et avec une distance cible-substrat de 9 cm. Comme notre chambre de pulvérisation possède quatre cathodes, les cibles de zinc et d'étain ont été reliées à un générateur DC tandis que les cibles de magnésium et germanium ont été reliées à un générateur RF. Les paramètres variables de nos études étaient : la polarisation appliquée au substrat pour le composé $ZnSnN_2$ et la température apportée au substrat pour $ZnGeN_2$ et $MgSnN_2$. Les résultats relatifs à ces trois matériaux ont fait l'objet de trois études distinctes en utilisant l'ensemble des techniques d'analyses disponibles au sein du laboratoire.

Le chapitre 3 correspondant aux couches minces de $ZnSnN_2$ a mis en évidence l'influence de la polarisation du substrat sur la microstructure, la composition chimique et les propriétés optiques et électriques. Dans un premier temps, les analyses réalisées ont mis en lumière le vieillissement prématuré des films de $ZnSnN_2$ par l'oxydation rapide du nitrure au contact de l'air ambiant.

L'utilisation d'une faible polarisation (20 W) contribue à réduire par trois la quantité d'oxygène présent dans les films. Cette réduction est principalement due à la densification des couches minces limitant la contamination par des molécules oxygénées présentes dans l'atmosphère via les joints de colonnes. En parallèle la polarisation des films de $ZnSnN_2$ a un impact positif sur les propriétés optiques et électriques. Une réduction de la densité d'électrons (10^{17} cm^{-3} pour un film déposé à une polarisation de 20 W) entraine une diminution de l'effet Burstein Moss conduisant à une énergie de bande interdite proche des valeurs prédites par les calculs *ab initio* : autour de 1,4 eV.

Le chapitre 4 a été dédié à l'étude structurale locale des films de $ZnGeN_2$ et plus spécifiquement à l'étude de la stœchiométrie des films selon leur épaisseur. Ces revêtements ont été élaborés à différentes températures du porte-substrat (de la température ambiante jusqu'à 450°C). Les résultats ont montré qu'une étroite fenêtre de composition était accessible pour obtenir le composé désiré et que l'énergie thermique apportée au substrat lors du dépôt permettait d'obtenir des films cristallisés (T_{sub} > 150°C). Cependant, un phénomène vient perturber la bonne homogénéité des films puisque la faible pression de vapeur saturante du zinc engendre une évaporation des atomes de zinc pulvérisées qui ne s'incorporent pas dans la structure pour des températures de dépôt supérieures à 200°C. En effet, les films sont divisés en deux couches de compositions et de structures différents : la première est sous-stœchiométrique en zinc et de structure amorphe et est située en contact avec substrat et la seconde est stœchiométrique, colonnaire et cristallisé et est située en surface de l'échantillon. Nous avons également montré que l'épaisseur de la première couche croît avec l'augmentation de la température de dépôt. De fait de l'existence de ces deux couches, les propriétés optiques des films sont une combinaison des propriétés de chacune de ces couches. Les propriétés optiques de nos films diffèrent donc des prévisions théoriques avec notamment des énergies de bande interdite inférieures (variant de 2,64 eV à 2,89 eV) à la valeur prédite par calculs *ab initio* (E_G = 3,15 eV). Un intérêt de $ZnGeN_2$ par rapport à $ZnSnN_2$ réside dans sa plus grande stabilité vis-à-vis de l'air ambient. Les analyses réalisées durant cette thèse ont très clairement démontré que les films contenant du germanium sont moins contaminés par l'oxygène que les films de $ZnSnN_2$ même après un séjour prolongé à l'air.

Enfin le dernier chapitre de résultats a porté sur un tout nouveau matériau de la famille II-IV-N_2 dérivé du magnésium. Une étude fondamentale réalisée en chauffant le substrat pendant la croissance (T_{amb} à 500°C), sur la structure de $MgSnN_2$ et ses propriétés optiques et électriques a permis d'obtenir une vision globale de ce matériau. L'utilisation d'un apport d'énergie thermique permet une meilleure cristallisation des films avec l'apparition d'une orientation préférentielle selon la direction [001] de la structure hexagonale wurtzite. Des mesures de détermination de

l'environnement chimique par spectrométrie Mössbauer et de spectroscopie XPS ont confirmé l'état d'oxydation majoritaire +IV de l'étain ainsi que les contributions orbitélaires des atomes dans la bande de valence. Cependant l'augmentation de la température pendant le dépôt n'a pas un effet positif sur les propriétés puisque ce composé est, tout comme $ZnSnN_2$, sujet à l'effet Burstein Moss de par l'augmentation de la concentration de porteurs. Par conséquent l'énergie de bande interdite varie de 2,27 à 2,43 eV en augmentant la température du substrat. Ces valeurs restent proches des énergies calculées par DFT données égalent à 2,34 eV et 2,23 eV pour deux structures différentes (orthorhombiques $Pna2_1$ et $Pmc2_1$).

L'ensemble des travaux décrits dans ce manuscrit représentent un apport essentiel dans la compréhension des systèmes II-IV-N_2 et plus particulièrement sur les dérivés à base de zinc qui ont déjà fait l'objet d'une recherche soutenue. En effet, la mise en évidence de l'oxydation des échantillons de $ZnSnN_2$ par l'air nous oblige à revisiter tous les résultats obtenus auparavant dans la littérature puisque les propriétés rapportées ne spécifient pas les modalités de stockage des échantillons ou encore l'intervalle de temps entre la synthèse des films et leurs caractérisations. A la lumière de la mise en évidence de l'oxydation des films de $ZnSnN_2$, l'ensemble des résultats publiés jusqu'à présent sont questionnables. Dans le même ordre d'idée, l'évaporation des atomes de zinc lors de la croissance à haute température des films de $ZnGeN_2$ apporte de nouveaux éclairage sur la compréhension de la structure et la composition locale des couches minces contenant du zinc déposées à haute température.

Plusieurs futurs axes de recherche vont donc être proposés pour réorienter les discussions scientifiques. Tout d'abord, afin de contrôler la stabilité et la durabilité des propriétés dans le temps, l'emploi d'une couche de protection est primordial pour stopper les contaminations à l'oxygène et s'affranchir d'une perte d'efficacité. Tout comme les ingénieurs protègent les cellules solaires de nouvelle génération (pérovskites) avec une pellicule de verre polymère, le développement de couches minces déposées in-*situ* telles que des nitrures transparents devrait permettre aux matériaux comme $ZnSnN_2$ de rester performants et de résister aux conditions extérieures.

De par les résultats obtenus sur les deux composés ternaires de la famille Zn-IV-N_2 et la maitrise du procédé de croissance, l'étude des semi-conducteurs quaternaires comme $Zn(Ge,Sn)N_2$ permettrait d'offrir une large gamme de matériaux aux propriétés intéressantes. En effet, le caractère modulable des propriétés structurales, optiques et électriques offre un large champ d'applications dans le domaine du visible. Cette recherche pourrait aussi être étendue aux composés Mg-IV-N_2 avec notamment l'élaboration du matériau $MgGeN_2$. En effet, si l'on combine les problématiques soulevées dans ce manuscrit, les dérivés dépourvus d'étain semblent être moins sensibles à l'oxygène et la substitution du zinc par le magnésium permet de s'affranchir des

gradients de composition lorsque l'on travaille à haute température. Par conséquent, $MgGeN_2$ serait le parfait candidat pour la compréhension de ces systèmes.

Par ailleurs, ces semi-conducteurs sont destinés à être intégrés dans les nouvelles générations de cellules à multi-jonctions grâce à leur caractère modulable. Pour cette raison, la recherche de matériaux de type p compatibles doit s'intensifier. Une étude théorique parue en 2019 avait déjà proposé d'éventuels dopants comme l'aluminium ou le gallium dans le composé $ZnGeN_2$ en utilisant l'hydrogène pour compenser les différences de charge sur les sites atomiques[242].

Enfin, il est important de souligner que la recherche de demain, en terme de nouveaux matériaux, devra se faire en étroite collaboration avec la modélisation, voire avec l'intelligence artificielle. La réalisation de super mailles permettrait de prédire les propriétés des composés quaternaires en variant la proportion d'atomes métalliques dans la maille. Une base de données étendue de la famille II-IV-N_2 accompagnée de leurs propriétés comme les paramètres de maille, l'énergie de bande interdite, le type de porteurs de charges majoritaires ou encore les constantes optiques faciliterait la recherche de matériaux pour diverses applications comme par exemple les bons candidats pour réaliser des jonctions p-n.

Références

(1) ONU. Accord de Paris. https://unfccc.int/sites/default/files/french_paris_agreement.pdf **2015** [en ligne] Téléchargé le 10/01/2022 à 10h59.

(2) Becquerel, M. E. Mémoire Sur Les Effets Électriques Produits Sous l'influence Des Rayons Solaires. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences* **1839**, *9*, 561–567.

(3) de Melo, C.; Jullien, M.; Battie, Y.; En Naciri, A.; Ghanbaja, J.; Montaigne, F.; Pierson, J.-F.; Rigoni, F.; Almqvist, N.; Vomiero, A.; Migot, S.; Mücklich, F.; Horwat, D. Semi-Transparent p-Cu_2O/n-ZnO Nanoscale-Film Heterojunctions for Photodetection and Photovoltaic Applications. *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, *2* (7), 4358–4366. https://doi.org/10.1021/acsanm.9b00808.

(4) Haye, E.; Capon, F.; Barrat, S.; Boulet, P.; Andre, E.; Carteret, C.; Bruyere, S. Properties of Rare-Earth Orthoferrites Perovskite Driven by Steric Hindrance. *Journal of Alloys and Compounds* **2016**, *657*, 631–638. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.135.

(5) Best Research-Cell Efficiency Chart [en ligne] https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html (accessed 2022 -01 -10).

(6) Punya, A.; Paudel, T. R.; Lambrecht, W. R. L. Electronic and Lattice Dynamical Properties of II-IV-N_2 Semiconductors. *Phys. Status Solidi C* **2011**, *8* (7–8), 2492–2499. https://doi.org/10.1002/pssc.201001147.

(7) Cao, X.; Kawamura, F.; Ninomiya, Y.; Taniguchi, T.; Yamada, N. Conduction-Band Effective Mass and Bandgap of $ZnSnN_2$ Earth-Abundant Solar Absorber. *Sci Rep* **2017**, *7* (1), 14987. https://doi.org/10.1038/s41598-017-14850-7.

(8) Alnjiman, F.; Diliberto, S.; Ghanbaja, J.; Haye, E.; Kassavetis, S.; Patsalas, P.; Gendarme, C.; Bruyère, S.; Cleymand, F.; Miska, P.; Boulet, P.; Pierson, J. F. Chemical Environment and Functional Properties of Highly Crystalline $ZnSnN_2$ Thin Films Deposited by Reactive Sputtering at Room Temperature. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2018**, *182*, 30–36. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.02.037.

(9) Pan, J.; Cordell, J.; Tucker, G. J.; Tamboli, A. C.; Zakutayev, A.; Lany, S. Interplay between Composition, Electronic Structure, Disorder, and Doping Due to Dual Sublattice Mixing in Nonequilibrium Synthesis of $ZnSnN_2$:O. *Adv. Mater.* **2019**, *31* (11), 1807406. https://doi.org/10.1002/adma.201807406.

(10) Zakutayev, A.; Caskey, C. M.; Fioretti, A. N.; Ginley, D. S.; Vidal, J.; Stevanovic, V.; Tea, E.; Lany, S. Defect Tolerant Semiconductors for Solar Energy Conversion. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5* (7), 1117–1125. https://doi.org/10.1021/jz5001787.

(11) Zakutayev, A. Design of Nitride Semiconductors for Solar Energy Conversion. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (18), 6742–6754. https://doi.org/10.1039/C5TA09446A.

(12) Robertson, J.; Clark, S. J. Limits to Doping in Oxides. *Phys. Rev. B* **2011**, *83* (7), 075205. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.075205.

(13) Walukiewicz, W. Intrinsic Limitations to the Doping of Wide-Gap Semiconductors. *Physica B: Condensed Matter* **2001**, *302–303*, 123–134. https://doi.org/10.1016/S0921-4526(01)00417-3.

(14) Lambrecht, W. R. L.; Alldredge, E.; Kim, K. Structure and Phonons of $ZnGeN_2$. *Phys. Rev. B* **2005**, *72* (15), 155202. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.155202.

(15) Paudel, T. R.; Lambrecht, W. R. L. First-Principles Study of Phonons and Related Ground-State Properties and Spectra in Zn-IV-N_2 Compounds. *Phys. Rev. B* **2008**, *78* (11), 115204. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.115204.

(16) Paudel, T. R.; Lambrecht, W. R. L. First-Principles Calculations of Elasticity, Polarization-Related Properties, and Nonlinear Optical Coefficients in Zn-IV-N_2 Compounds. *Phys. Rev. B* **2009**, *79* (24), 245205. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.245205.

(17) Lyu, S.; Skachkov, D.; Kash, K.; Blanton, E. W.; Lambrecht, W. R. L. Band Gaps, Band-Offsets, Disorder, Stability Region, and Point Defects in II-IV-N_2 Semiconductors. *Phys. Status Solidi A* **2019**, 9.

(18) Deng, F.; Cao, H.; Liang, L.; Li, J.; Gao, J.; Zhang, H.; Qin, R.; Liu, C. Determination of the Basic Optical Parameters of $ZnSnN_2$. *Opt. Lett.* **2015**, *40* (7), 1282. https://doi.org/10.1364/OL.40.001282.
(19) Lahourcade, L.; Coronel, N. C.; Delaney, K. T.; Shukla, S. K.; Spaldin, N. A.; Atwater, H. A. Structural and Optoelectronic Characterization of RF Sputtered $ZnSnN_2$. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (18), 2562–2566. https://doi.org/10.1002/adma.201204718.
(20) Quayle, P. C.; Blanton, E. W.; Punya, A.; Junno, G. T.; He, K.; Han, L.; Zhao, H.; Shan, J.; Lambrecht, W. R. L.; Kash, K. Charge-Neutral Disorder and Polytypes in Heterovalent Wurtzite-Based Ternary Semiconductors: The Importance of the Octet Rule. *Phys. Rev. B* **2015**, *91* (20), 205207. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.205207.
(21) Feldberg, N.; Aldous, J. D.; Linhart, W. M.; Phillips, L. J.; Durose, K.; Stampe, P. A.; Kennedy, R. J.; Scanlon, D. O.; Vardar, G.; Field, R. L.; Jen, T. Y.; Goldman, R. S.; Veal, T. D.; Durbin, S. M. Growth, Disorder, and Physical Properties of $ZnSnN_2$. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103* (4), 042109. https://doi.org/10.1063/1.4816438.
(22) Martinez, A. D.; Fioretti, A. N.; Toberer, E. S.; Tamboli, A. C. Synthesis, Structure, and Optoelectronic Properties of II–IV–V_2 Materials. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (23), 11418–11435. https://doi.org/10.1039/C7TA00406K.
(23) Jaroenjittichai, A. P.; Lambrecht, W. R. L. Electronic Band Structure of Mg–IV–N_2 Compounds in the Quasiparticle-Self-Consistent G W Approximation. *Phys. Rev. B* **2016**, *94* (12), 125201. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.125201.
(24) Kanchiang, K.; Cheiwchanchamnangij, T.; Laosiritaworn, Y.; Pramchu, S.; Jaroenjittichai, A. P. Structural and Electronic Properties of $MgGe_xSn_{(1-x)}N_2$ Semiconductors: The Density Functional Theory Investigation. *J. Phys.: Conf. Ser.* **2018**, *1144*, 012149. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1144/1/012149.
(25) Råsander, M.; Moram, M. A. Elastic Constants of the II–IV Nitride Semiconductors $MgSiN_2$, $MgGeN_2$ and $MgSnN_2$. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2018**, *51* (37), 375101. https://doi.org/10.1088/1361-6463/aad41f.
(26) Bruls, R. J.; Hintzen, H. T.; Metselaar, R. Preparation and Characterisation of $MgSiN_2$ Powders. *Journal of Materials Science* **1999**, *34* (18), 4519–4531. https://doi.org/10.1023/A:1004645407523.
(27) Häusler, J.; Niklaus, R.; Minár, J.; Schnick, W. Ammonothermal Synthesis and Optical Properties of Ternary Nitride Semiconductors Mg-IV-N_2 , Mn-IV-N_2 and Li-IV_2-N_3 (IV=Si, Ge). *Chem. Eur. J.* **2018**, *24* (7), 1686–1693. https://doi.org/10.1002/chem.201704973.
(28) Makin, R. A.; York, K.; Durbin, S. M.; Senabulya, N.; Mathis, J.; Clarke, R.; Feldberg, N.; Miska, P.; Jones, C. M.; Deng, Z.; Williams, L.; Kioupakis, E.; Reeves, R. J. Alloy-Free Band Gap Tuning across the Visible Spectrum. *Phys. Rev. Lett.* **2019**, *122* (25), 256403. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.122.256403.
(29) Kawamura, F.; Imura, M.; Murata, H.; Yamada, N.; Taniguchi, T. Synthesis of a Novel Rocksalt-Type Ternary Nitride Semiconductor $MgSnN_2$ Using the Metathesis Reaction under High Pressure: Synthesis of a Novel Rocksalt-Type Ternary Nitride Semiconductor $MgSnN_2$ Using the Metathesis Reaction under High Pressure. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *2020* (5), 446–451. https://doi.org/10.1002/ejic.201901059.
(30) Cui, Q.; Pan, Y.; Zhang, W.; Wang, X.; Zhang, J.; Cui, T.; Xie, Y.; Liu, J.; Zou, G. Pressure-Induced Phase Transition in GaN Nanocrystals. *J. Phys. : Condensed Matter*, **2002**, 14(44) 11041.
(31) Keller, K.; Schwarz, M. R.; Schmerler, S.; Kroke, E.; Heide, G.; Rafaja, D.; Kortus, J. Synthesis, Properties and Potential Applications of Rocksalt-Type Aluminium Nitride (Rs-AlN). *Functional structure design of new high-performance materials via atomic design and defect engineering (ADDE)* 242.
(32) Greenaway, A. L.; Loutris, A. L.; Heinselman, K. N.; Melamed, C. L.; Schnepf, R. R.; Tellekamp, M. B.; Woods-Robinson, R.; Sherbondy, R.; Bardgett, D.; Bauers, S.; Zakutayev, A.; Christensen, S. T.; Lany, S.; Tamboli, A. C. Combinatorial Synthesis of Magnesium Tin Nitride Semiconductors. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 10.

(33) Dumre, B. B.; Gall, D.; Khare, S. V. Stability, and Electronic and Optical Properties of Ternary Nitride Phases of $MgSnN_2$: A First-Principles Study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2021**, 110011. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110011.
(34) Yamada, N.; Matsuura, K.; Imura, M.; Murata, H.; Kawamura, F. Composition-Dependent Properties of Wurtzite-Type $Mg_{1+x}Sn_{1-x}N_2$ Epitaxially Grown on GaN(001) Templates. *ACS Appl. Electron. Mater.* **2021**, *3* (3), 1341–1349. https://doi.org/10.1021/acsaelm.0c01115.
(35) Limpijumnong, S.; Rashkeev, S. N.; Lambrecht, W. R. L. Electronic Structure and Optical Properties of $ZnGeN_2$. *MRS Internet j. nitride semicond. res.* **1999**, *4* (S1), 600–605. https://doi.org/10.1557/S1092578300003112.
(36) Shaposhnikov, V. L.; Krivosheeva, A. V.; Arnaud D'Avitaya, F.; Lazzari, J.-L.; Borisenko, V. E. Structural, Electronic and Optical Properties of II–IV–N_2 Compounds (II = Be, Zn; IV = Si, Ge). *phys. stat. sol. (b)* **2008**, *245* (1), 142–148. https://doi.org/10.1002/pssb.200743400.
(37) Paudel, T. R.; Lambrecht, W. R. L. Erratum: First-Principles Study of Phonons and Related Ground-State Properties and Spectra in Zn–IV–N_2 Compounds [Phys. Rev. B **78** , 115204 (2008)]. *Phys. Rev. B* **2013**, *87* (3), 039901. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.039901.
(38) Punya, A.; Lambrecht, W. R. L.; van Schilfgaarde, M. Quasiparticle Band Structure of Zn-IV-N_2 Compounds. *Phys. Rev. B* **2011**, *84* (16), 165204. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.165204.
(39) Chen, S.; Narang, P.; Atwater, H. A.; Wang, L.-W. Phase Stability and Defect Physics of a Ternary $ZnSnN_2$ Semiconductor: First Principles Insights. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (2), 311–315. https://doi.org/10.1002/adma.201302727.
(40) Pandey, M.; Kuhar, K.; Jacobsen, K. W. II–IV–V_2 and III–III–V_2 Polytypes as Light Absorbers for Single Junction and Tandem Photovoltaic Devices. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (33), 17780–17786. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b07437.
(41) Fang, D. Q.; Chen, X.; Gao, P. F.; Zhang, Y.; Zhang, S. L. Mono- and Bilayer $ZnSnN_2$ Sheets for Visible-Light Photocatalysis: First-Principles Predictions. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (46), 26063–26068. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b07115.
(42) Bai, Y.; Luo, G.; Meng, L.; Zhang, Q.; Xu, N.; Zhang, H.; Wu, X.; Kong, F.; Wang, B. Single-Layer $ZnMN_2$ (M = Si, Ge, Sn) Zinc Nitrides as Promising Photocatalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20* (21), 14619–14626. https://doi.org/10.1039/C8CP01463A.
(43) Tang, H. M. First-Principles Study of Structural, Vibrational, and Electronic Properties of Trigonally Bonded II-IV-N_2. *Computational Materials Science* **2019**, 10.
(44) Han, L.; Kash, K.; Zhao, H. Designs of Blue and Green Light-Emitting Diodes Based on Type-II InGaN-$ZnGeN_2$ Quantum Wells. *J. Appl. Phys.* **2016**, *120* (10), 103102. https://doi.org/10.1063/1.4962280.
(45) Han, L.; Lieberman, C.; Zhao, H. Study of Intersubband Transitions in GaN-$ZnGeN_2$ Coupled Quantum Wells. *Journal of Applied Physics* **2017**, *121* (9), 093101. https://doi.org/10.1063/1.4977696.
(46) Gorai, A.; Biswas, D. A Tunable LED Based on InGaN-$ZnSnN_2$/GaN QW in the Infrared Range, for Optical Communications. *Optik* **2018**, *158*, 553–557. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.12.155.
(47) Gorai, A. Near-Infrared Light Emitting Diodes Based on the Type-II InGaN-$ZnSnN_2$/GaN Quantum Wells. *Optical Materials* **2018**, *85*, 337–340. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.09.005.
(48) Gorai, A. Red Light Emitting Diodes Based on the Type-II InGaN-$ZnSnN_2$/GaN Quantum Wells. *Materials Science in Semiconductor Processing* **2018**, *82*, 25–30. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.03.030.
(49) Rolles, M.; Hyot, B.; Miska, P. New Architecture of $ZnGeN_2$/$In_{0.16}Ga_{0.84}N$ Type-II Quantum Well-Based Green Emitting LED. *Phys. Status Solidi RRL* **2018**, *12* (8), 1800173. https://doi.org/10.1002/pssr.201800173.
(50) Fu, H.; Goodrich, J. C.; Ogidi-Ekoko, O.; Tansu, N. Type-II AlInN/$ZnGeN_2$ Quantum Wells for Ultraviolet Laser Diodes. *Applied Physics* **2019**, 6.

(51) Adamski, N. L.; Wickramaratne, D.; Van de Walle, C. G. Band Alignments and Polarization Properties of the Zn-IV-Nitrides. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8* (23), 7890–7898. https://doi.org/10.1039/D0TC01578D.
(52) Narang, P.; Chen, S.; Coronel, N. C.; Gul, S.; Yano, J.; Wang, L.-W.; Lewis, N. S.; Atwater, H. A. Bandgap Tunability in Zn(Sn,Ge)N_2 Semiconductor Alloys. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (8), 1235–1241. https://doi.org/10.1002/adma.201304473.
(53) Chen, S.; Walsh, A.; Luo, Y.; Yang, J.-H.; Gong, X. G.; Wei, S.-H. Wurtzite-Derived Polytypes of Kesterite and Stannite Quaternary Chalcogenide Semiconductors. *Phys. Rev. B* **2010**, *82* (19), 195203. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.195203.
(54) Feldberg, N.; Keen, B.; Aldous, J. D.; Scanlon, D. O.; Stampe, P. A.; Kennedy, R. J.; Reeves, R. J.; Veal, T. D.; Durbin, S. M. $ZnSnN_2$: A New Earth-Abundant Element Semiconductor for Solar Cells. In *2012 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*; IEEE, **2012**; pp 002524–002527.
(55) Quayle, P. C.; He, K.; Shan, J.; Kash, K. Synthesis, Lattice Structure, and Band Gap of $ZnSnN_2$. *MRS commun.* **2013**, *3* (3), 135–138. https://doi.org/10.1557/mrc.2013.19.
(56) Quayle, P. C.; Junno, G. T.; He, K.; Blanton, E. W.; Shan, J.; Kash, K. Vapor-Liquid-Solid Synthesis of $ZnSnN_2$: Vapor-Liquid-Solid Synthesis of $ZnSnN_2$. *Phys. Status Solidi B* **2017**, *254* (8), 1600718. https://doi.org/10.1002/pssb.201600718.
(57) Coronel, N. C.; Lahourcade, L.; Delaney, K. T.; Shing, A. M.; Atwater, H. A. Earth-Abundant ZnSnxGe1−xN2 Alloys as Potential Photovoltaic Absorber Materials. In *2012 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*; **2012**; pp 003204–003207. https://doi.org/10.1109/PVSC.2012.6318259.
(58) Shing, A. M.; Coronel, N. C.; Lewis, N. S.; Atwater, H. A. Semiconducting $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ Alloys Prepared by Reactive Radio-Frequency Sputtering. *APL Materials* **2015**, *3* (7), 076104. https://doi.org/10.1063/1.4927009.
(59) Fioretti, A. N.; Toberer, E. S.; Zakutayev, A.; Tamboli, A. C. Effects of Low Temperature Annealing on the Transport Properties of Zinc Tin Nitride. *2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)* **2015**, 1–5. https://doi.org/10.1109/PVSC.2015.7355694.
(60) Fioretti, A. N.; Zakutayev, A.; Moutinho, H.; Melamed, C.; Perkins, J. D.; Norman, A. G.; Al-Jassim, M.; Toberer, E. S.; Tamboli, A. C. Combinatorial Insights into Doping Control and Transport Properties of Zinc Tin Nitride. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (42), 11017–11028. https://doi.org/10.1039/c5tc02663f.
(61) Shing, A. M.; Tolstova, Y.; Lewis, N. S.; Atwater, H. A. Effects of Surface Condition on the Work Function and Valence-Band Position of $ZnSnN_2$. *Appl. Phys. A* **2017**, *123* (12), 735. https://doi.org/10.1007/s00339-017-1341-3.
(62) Fioretti, A. N.; Stokes, A.; Young, M. R.; Gorman, B.; Toberer, E. S.; Tamboli, A. C.; Zakutayev, A. Effects of Hydrogen on Acceptor Activation in Ternary Nitride Semiconductors. *Adv. Electron. Mater.* **2017**, *3* (3), 1600544. https://doi.org/10.1002/aelm.201600544.
(63) Fioretti, A. N.; Pan, J.; Ortiz, B. R.; Melamed, C. L.; Dippo, P. C.; Schelhas, L. T.; Perkins, J. D.; Kuciauskas, D.; Lany, S.; Zakutayev, A.; Toberer, E. S.; Tamboli, A. C. Exciton Photoluminescence and Benign Defect Complex Formation in Zinc Tin Nitride. *Mater. Horiz.* **2018**, *5* (5), 823–830. https://doi.org/10.1039/C8MH00415C.
(64) Chinnakutti, K. K.; Panneerselvam, V.; Thankaraj Salammal, S. Investigation on Structural and Optoelectronic Properties of In-Situ Post Growth Annealed $ZnSnN_2$ Thin Films. *Materials Science in Semiconductor Processing* **2019**, *89*, 234–239. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.09.016.
(65) Chinnakutti, K. kumar; Panneerselvam, V.; Thankaraj Salammal, S. Tailoring Optoelectronic Properties of Earth Abundant $ZnSnN_2$ by Combinatorial RF Magnetron Sputtering. *Journal of Alloys and Compounds* **2019**, *772*, 348–358. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.331.
(66) Hamilton, D. C.; Arca, E.; Pan, J.; Siol, S.; Young, M.; Lany, S.; Zakutayev, A. Electron Scattering Mechanisms in Polycrystalline Sputtered Zinc Tin Oxynitride Thin Films. *Journal of Applied Physics* **2019**, *126* (3), 035701. https://doi.org/10.1063/1.5087408.
(67) Wang, Y.; Ohsawa, T.; Meng, X.; Alnjiman, F.; Pierson, J.-F.; Ohashi, N. Suppressing the Carrier Concentration of Zinc Tin Nitride Thin Films by Excess Zinc Content and Low Temperature Growth. *Appl. Phys. Lett.* **2019**, *115* (23), 232104. https://doi.org/10.1063/1.5129879.

(68) Wu, X.; Meng, F.; Chu, D.; Yao, M.; Guan, K.; Zhang, D.; Meng, J. Carrier Tuning in $ZnSnN_2$ by Forming Amorphous and Microcrystalline Phases. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (13), 8480–8485. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00649.
(69) Cao, X.; Kawamura, F.; Taniguchi, T.; Yamada, N. Electron-Transport Properties of Degenerate $ZnSnN_2$ Doped with Oxygen. *BMC Mat* **2020**, *2* (1), 4. https://doi.org/10.1186/s42833-020-0010-6.
(70) Chinnakutti, K. kumar; Panneerselvam, V.; Thankaraj Salammal, S. Ba-Acceptor Doping in $ZnSnN_2$ by Reactive RF Magnetron Sputtering: (002) Faceted Ba–$ZnSnN_2$ Films. *Journal of Alloys and Compounds* **2021**, *855*, 157380. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157380.
(71) Qin, R.; Cao, H.; Liang, L.; Xie, Y.; Zhuge, F.; Zhang, H.; Gao, J.; Javaid, K.; Liu, C.; Sun, W. Semiconducting $ZnSnN_2$ Thin Films for Si/$ZnSnN_2$ p-n Junctions. *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *108* (14), 142104. https://doi.org/10.1063/1.4945728.
(72) Cai, X.-M.; Wang, B.; Ye, F.; Zeng, J.-J.; Vaithinathan, K.; Wang, F.; Ma, X.-F.; Xie, Y.-Z.; Zhang, D.-P.; Fan, P.; Roy, V. A. L. Fabricating $ZnSnN_2$ with Cosputtering. *Surface and Coatings Technology* **2019**, *359*, 169–174. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.12.080.
(73) Cai, X.-M.; Wang, B.; Ye, F.; Vaithinathan, K.; Zeng, J.-J.; Zhang, D.-P.; Fan, P.; Roy, V. A. L. Tuning the Photoluminescence, Conduction Mechanism and Scattering Mechanism of $ZnSnN_2$. *Journal of Alloys and Compounds* **2019**, *779*, 237–243. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.239.
(74) Ye, F.; Chen, Q.-Q.; Cai, X.-M.; Xie, Y.-Z.; Ma, X.-F.; Vaithinathan, K.; Zhang, D.-P.; Fan, P.; Roy, V. A. L. Improving the Chemical Potential of Nitrogen to Tune the Electron Density and Mobility of $ZnSnN_2$. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8* (13), 4314–4320. https://doi.org/10.1039/C9TC06965H.
(75) Bui, T. N. K.; Halbwax, M.; Vilcot, J.-P. Effect of Sputtering Atmosphere on $ZnSnN_2$ Thin Films Electrical and Optoelectronic Properties. *ECS Transactions* **2020**, *97* (4), 47.
(76) Kawamura, F.; Yamada, N.; Imai, M.; Taniguchi, T. Synthesis of $ZnSnN_2$ Crystals via a High-Pressure Metathesis Reaction: Synthesis of $ZnSnN_2$ Crystals via a High-Pressure Metathesis Reaction. *Crystal Research and Technology* **2016**, *51* (3), 220–224. https://doi.org/10.1002/crat.201500258.
(77) Kawamura, F.; Yamada, N.; Cao, X.; Imai, M.; Taniguchi, T. The Bandgap of $ZnSnN_2$ with a Disordered-Wurtzite Structure. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2019**, *58* (SC), SC1034. https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab0ace.
(78) Kuo, C.-H.; Chang, K.-S. Piezotronic and Piezophototronic Properties of Orthorhombic $ZnSnN_2$ Fabricated Using Zn–Sn_3N_4 Composition Spreads through Combinatorial Reactive Sputtering. *Crystal Growth & Design* **2017**, *17* (9), 4694–4702. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00586.
(79) Hsu, A.-J.; Chang, K.-S. Physical, Photochemical, and Extended Piezoelectric Studies of Orthorhombic $ZnSnN_2$ Nanocolumn Arrays. *Applied Surface Science* **2019**, *470*, 19–26. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.107.
(80) Javaid, K.; Wu, W.; Wang, J.; Fang, J.; Zhang, H.; Gao, J.; Zhuge, F.; Liang, L.; Cao, H. Band Offset Engineering in $ZnSnN_2$-Based Heterojunction for Low-Cost Solar Cells. *ACS Photonics* **2018**, *5* (6), 2094–2099.
(81) Veal, T. D.; Feldberg, N.; Quackenbush, N. F.; Linhart, W. M.; Scanlon, D. O.; Piper, L. F. J.; Durbin, S. M. Band Gap Dependence on Cation Disorder in $ZnSnN_2$ Solar Absorber. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5* (24), 1501462. https://doi.org/10.1002/aenm.201501462.
(82) Senabulya, N.; Feldberg, N.; Makin, Robert. A.; Yang, Y.; Shi, G.; Jones, C. M.; Kioupakis, E.; Mathis, J.; Clarke, R.; Durbin, S. M. Stabilization of Orthorhombic Phase in Single-Crystal $ZnSnN_2$ Films. *AIP Advances* **2016**, *6* (7), 075019. https://doi.org/10.1063/1.4960109.
(83) Makin, R. A.; Senabulya, N.; Mathis, J.; Feldberg, N.; Miska, P.; Clarke, R.; Durbin, S. M. Growth of Ordered and Disordered $ZnSnN_2$. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena* **2017**, *35* (2), 02B116. https://doi.org/10.1116/1.4978021.

(84) Le, D. D.; Ngo, T. S.; Song, J.-H.; Hong, S.-K. Epitaxial Growth of Bandgap Tunable $ZnSnN_2$ Films on (0001) Al_2O_3 Substrates by Using a ZnO Buffer. *Crystal Growth & Design* **2018**, *18* (3), 1385–1393. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01285.
(85) Le, D. D.; Ngo, T. S.; Hong, S.-K. Growth of Single Crystal Non-Polar (11 2 ¯ 0) $ZnSnN_2$ Films on Sapphire Substrate. *Applied Surface Science* **2019**, *481*, 819–824. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.195.
(86) Alnjiman, F. ZnSnN2 Thin Films for Photovoltaic Applications, Université de Lorraine, 2018.
(87) Wang, Y.; Ghanbaja, J.; Bruyère, S.; Soldera, F.; Horwat, D.; Mücklich, F.; Pierson, J. F. Room Temperature Self-Assembled Growth of Vertically Aligned Columnar Copper Oxide Nanocomposite Thin Films on Unmatched Substrates. *Sci Rep* **2017**, *7* (1), 11122. https://doi.org/10.1038/s41598-017-10540-6.
(88) Moss, T. S. The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide. *Proc. Phys. Soc. B* **1954**, *67* (10), 775–782. https://doi.org/10.1088/0370-1301/67/10/306.
(89) Burstein, E. Anomalous Optical Absorption Limit in InSb. *Phys. Rev.* **1954**, *93* (3), 632–633. https://doi.org/10.1103/PhysRev.93.632.
(90) Javaid, K.; Yu, J.; Wu, W.; Wang, J.; Zhang, H.; Gao, J.; Zhuge, F.; Liang, L.; Cao, H. Thin Film Solar Cell Based on $ZnSnN_2$/SnO Heterojunction. *Phys. Status Solidi RRL* **2018**, *12* (1), 1700332. https://doi.org/10.1002/pssr.201700332.
(91) Tsunoda, N.; Kumagai, Y.; Takahashi, A.; Oba, F. Electrically Benign Defect Behavior in Zinc Tin Nitride Revealed from First Principles. *Phys. Rev. Applied* **2018**, *10* (1), 011001. https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.10.011001.
(92) Maunaye, M.; Lang, J. Preparation et Proprietes de $ZnGeN_2$. *Materials Research Bulletin* **1970**, *5* (9), 793–796.
(93) Wintenberger, M.; Maunaye, M.; Laurent, Y. Groupe Spatial et Ordre Des Atomes de Zinc et de Germanium Dans $ZnGeN_2$. *Materials Research Bulletin* **1973**, *8* (9), 1049–1053.
(94) Larson, W. L.; Maruska, H. P.; Stevenson, D. A. Synthesis and Properties of $ZnGeN_2$. *Journal of The Electrochemical Society* **1974**, *121* (12), 1673.
(95) Endo, T.; Sato, Y.; Takizawa, H.; Shimada, M. High-Pressure Synthesis of New Compounds, $ZnSiN_2$ and $ZnGeN_2$ with Distorted Wurtzite Structure. *J Mater Sci Lett* **1992**, *11* (7), 424–426. https://doi.org/10.1007/BF00728730.
(96) Kikkawa, S.; Morisaka, H. RF-Sputter Deposition of Zn–Ge Nitride Thin Films. *Solid State Communications* **1999**, *112* (9), 513–515. https://doi.org/10.1016/S0038-1098(99)00389-0.
(97) Zhu, L. D.; Maruska, P. H.; Norris, P. E.; Yip, P. W.; Bouthillette, L. O. Epitaxial Growth and Structural Characterization of Single Crystalline $ZnGeN_2$. *Materials Research Society Internet Journal of Nitride Semiconductor Research* **1999**, *4* (S1), 149–154.
(98) Osinsky, A.; Fuflyigin, V.; Zhu, L. D.; Goulakov, A. B.; Graff, J. W.; Schubert, E. F. New Concepts and Preliminary Results for SiC Bipolar Transistors: ZnSiN/Sub 2/and ZnGeN/Sub 2/Heterojunction Emitters. In *Proceedings 2000 IEEE/Cornell Conference on High Performance Devices (Cat. No. 00CH37122)*; IEEE, **2000**; pp 168–172.
(99) Zhu, L. D.; Norris, P. E.; Bouthillette, L. O. Electronic Bandgap and Refractive Index Dispersion of Single Crystalline Epitaxial $ZnGeN_2$. *MRS Proc.* **1999**, *607*, 291. https://doi.org/10.1557/PROC-607-291.
(100) Muth, J.; Cai, A.; Osinsky, A.; Everitt, H.; Cook, B.; Avrutsky, I. Optical Properties of II-IV-N_2 Semiconductors. *MRS Proc.* **2004**, *831*, E11.45. https://doi.org/10.1557/PROC-831-E11.45.
(101) Viennois, R.; Taliercio, T.; Potin, V.; Errebbahi, A.; Gil, B.; Charar, S.; Haidoux, A.; Tédenac, J.-C. Prospective Investigations of Orthorhombic $ZnGeN_2$: Synthesis, Lattice Dynamics and Optical Properties. *Materials Science and Engineering: B* **2001**, *82* (1–3), 45–49. https://doi.org/10.1016/S0921-5107(00)00699-1.
(102) Misaki, T.; Tsuchiya, K.; Sakai, D.; Wakahara, A.; Okada, H.; Yoshida, A. Growth and Characterization of $ZnGeN_2$ by Using Remote-Plasma Enhanced Metalorganic Vapor Phase Epitaxy. *phys. stat. sol. (c)* **2003**, *0* (1), 188–191. https://doi.org/10.1002/pssc.200390019.
(103) Misaki, T.; Wakahara, A.; Okada, H.; Yoshida, A. Optical Properties of $ZnGeN_2$ Epitaxial Layer. *phys. stat. sol. (c)* **2003**, *0* (7), 2890–2893. https://doi.org/10.1002/pssc.200303348.

(104) Misaki, T.; Wakahara, A.; Okada, H.; Yoshida, A. Epitaxial Growth and Characterization of $ZnGeN_2$ by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy. *Journal of Crystal Growth* **2004**, *260* (1–2), 125–129. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2003.08.011.
(105) Peshek, T. J.; Wang, S.; Angus, J. C.; Kash, K. Growth and Raman Spectroscopy of Single Crystal $ZnGeN_2$ Rods Grown from a Molten Zn/Ge Alloy. *MRS Proc.* **2007**, *1040*, 1040-Q01-01. https://doi.org/10.1557/PROC-1040-Q01-01.
(106) Du, K.; Bekele, C.; Hayman, C. C.; Angus, J. C.; Pirouz, P.; Kash, K. Synthesis and Characterization of $ZnGeN_2$ Grown from Elemental Zn and Ge Sources. *Journal of Crystal Growth* **2008**, *310* (6), 1057–1061. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.12.042.
(107) Peshek, T. J.; Paudel, T. R.; Kash, K.; Lambrecht, W. R. L. Vibrational Modes in $ZnGeN_2$: Raman Study and Theory. *Phys. Rev. B* **2008**, *77* (23), 235213. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.235213.
(108) Blanton, E.; He, K.; Shan, J.; Kash, K. Effect of Cation Sublattice Ordering on Structure and Raman Scattering of $ZnGeN_2$. *MRS Proc.* **2013**, *1493*, 237–242. https://doi.org/10.1557/opl.2013.235.
(109) Dyck, J. S.; Colvin, J. R.; Quayle, P. C.; Peshek, T. J.; Kash, K. Seebeck Coefficient Measurements on Micron-Size Single-Crystal Zinc Germanium Nitride Rods. *Journal of Elec Materi* **2016**, *45* (6), 2920–2925. https://doi.org/10.1007/s11664-015-4322-3.
(110) Blanton, E. W.; Hagemann, M.; He, K.; Shan, J.; Lambrecht, W. R. L.; Kash, K. Raman Study of the Vibrational Modes in $ZnGeN_2$ (0001). *Journal of Applied Physics* **2017**, *121* (5), 055704. https://doi.org/10.1063/1.4975040.
(111) Blanton, E. W.; He, K.; Shan, J.; Kash, K. Characterization and Control of $ZnGeN_2$ Cation Lattice Ordering. *Journal of Crystal Growth* **2017**, *461*, 38–45. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.01.008.
(112) Häusler, J.; Schimmel, S.; Wellmann, P.; Schnick, W. Ammonothermal Synthesis of Earth-Abundant Nitride Semiconductors $ZnSiN_2$ and $ZnGeN_2$ and Dissolution Monitoring by In Situ X-Ray Imaging. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23* (50), 12275–12282. https://doi.org/10.1002/chem.201701081.
(113) Beddelem, N.; Rochat, N.; Licitra, C.; Hyot, B.; Miska, P. Study of Amorphous Zinc Germanium Nitride Thin Films Grown by Reactive Co-Sputtering. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2018**, *482*, 132–136. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.12.025.
(114) Karim, M. R.; Jayatunga, B. H. D.; Feng, Z.; Kash, K.; Zhao, H. Metal–Organic Chemical Vapor Deposition Growth of $ZnGeN_2$ Films on Sapphire. *Crystal Growth & Design* **2019**, *19* (8), 4661–4666. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00560.
(115) Haseman, M. S.; Karim, R.; Ramdin, D.; Noesges, B. A.; Feinberg, E.; Jayatunga, D.; Lambrecht, W. R. L.; Zhu, M.; Hwang, J.; Kash, K.; Brillson, L. J.; Hewage, B.; Zhao, H. Deep Level Defects and Cation Sublattice Disorder in $ZnGeN_2$. *Applied Physics* **2020**, 10.
(116) Karim, M. R.; Jayatunga, B. H. D.; Zhu, M.; Lalk, R. A.; Licata, O.; Mazumder, B.; Hwang, J.; Kash, K.; Zhao, H. Effects of Cation Stoichiometry on Surface Morphology and Crystallinity of $ZnGeN_2$ Films Grown on GaN by Metalorganic Chemical Vapor Deposition. *AIP Advances* **2020**, *10* (6), 065302. https://doi.org/10.1063/1.5137767.
(117) Melamed, C. L.; Pan, J.; Mis, A.; Heinselman, K.; Schnepf, R. R.; Woods-Robinson, R.; Cordell, J. J.; Lany, S.; Toberer, E. S.; Tamboli, A. C. Combinatorial Investigation of Structural and Optical Properties of Cation-Disordered $ZnGeN_2$. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8* (26), 8736–8746. https://doi.org/10.1039/D0TC01675F.
(118) Tellekamp, M. B.; Melamed, C. L.; Norman, A. G.; Tamboli, A. Heteroepitaxial Integration of $ZnGeN_2$ on GaN Buffers Using Molecular Beam Epitaxy. *Cryst. Growth Des.* **2020**, 8.
(119) Adamski, N. L.; Zhu, Z.; Wickramaratne, D. Hybrid Functional Study of Native Point Defects and Impurities in $ZnGeN_2$. *J. Appl. Phys.* **2017**, 6.
(120) Shang, M.; Wang, J.; Fan, J.; Lian, H.; Zhang, Y.; Lin, J. $ZnGeN_2$ and $ZnGeN_2$:Mn^{2+} Phosphors: Hydrothermal-Ammonolysis Synthesis, Structure and Luminescence Properties. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (36), 9306–9317. https://doi.org/10.1039/C5TC01864A.

(121) Takanabe, K.; Uzawa, T.; Wang, X.; Maeda, K.; Katayama, M.; Kubota, J.; Kudo, A.; Domen, K. Enhancement of Photocatalytic Activity of Zinc-Germanium Oxynitride Solid Solution for Overall Water Splitting under Visible Irradiation. **2009**, 9.
(122) Lee, Y.; Terashima, H.; Shimodaira, Y.; Teramura, K.; Hara, M.; Kobayashi, H.; Domen, K.; Yashima, M. Zinc Germanium Oxynitride as a Photocatalyst for Overall Water Splitting under Visible Light. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (2), 1042–1048. https://doi.org/10.1021/jp0656532.
(123) Zhang, Q.-H.; Wang, J.; Yeh, C.-W.; Ke, W.-C.; Liu, R.-S.; Tang, J.-K.; Xie, M.-B.; Liang, H.-B.; Su, Q. Structure, Composition, Morphology, Photoluminescence and Cathodoluminescence Properties of $ZnGeN_2$ and $ZnGeN_2$:Mn^{2+} for Field Emission Displays. *Acta Materialia* **2010**, *58* (20), 6728–6735. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.08.038.
(124) Punya, A.; Lambrecht, W. R. L. Band Offsets between $ZnGeN_2$, GaN, ZnO, and $ZnSnN_2$ and Their Potential Impact for Solar Cells. *Phys. Rev. B* **2013**, *88* (7), 075302. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.075302.
(125) Cao, R.; Deng, H.-X.; Luo, J.-W.; Wei, S.-H. Origin of the Anomalous Trends in Band Alignment of GaX/$ZnGeX_2$ (X = N, P, As, Sb) Heterojunctions. *J. Semicond.* **2019**, *40* (4), 042102. https://doi.org/10.1088/1674-4926/40/4/042102.
(126) Beddelem, N.; Bruyère, S.; Cleymand, F.; Diliberto, S.; Longeaud, C.; Gall, S. le; Templier, R.; Miska, P.; Hyot, B. Structural and Functional Properties of Zn(Ge,Sn)N_2 Thin Films Deposited by Reactive Sputtering. *Thin Solid Films* **2020**, *709*, 138192. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.138192.
(127) Skachkov, D.; Punya Jaroenjittichai, A.; Huang, L.; Lambrecht, W. R. L. Native Point Defects and Doping in $ZnGeN_2$. *Phys. Rev. B* **2016**, *93* (15), 155202. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.155202.
(128) Kawamura, F.; Murata, H.; Imura, M.; Yamada, N.; Taniguchi, T. Synthesis of $CaSnN_2$ via a High-Pressure Metathesis Reaction and the Properties of II-Sn-N_2 (II = Ca, Mg, Zn) Semiconductors. *Inorg. Chem.* **2021**, *60* (3), 1773–1779. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03242.
(129) Lany, S.; Fioretti, A. N.; Zawadzki, P. P.; Schelhas, L. T.; Toberer, E. S.; Zakutayev, A.; Tamboli, A. C. Monte Carlo Simulations of Disorder in $ZnSnN_2$ and the Effects on the Electronic Structure. *Phys. Rev. Materials* **2017**, *1* (3), 035401. https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.1.035401.
(130) Lyu, S.; Lambrecht, W. R. L. Quasiparticle Self-Consistent GW Band Structures of Mg-IV-N_2 Compounds: The Role of Semicore d States. *Solid State Communications* **2019**, *299*, 113664. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2019.113664.
(131) Billard, A.; Perry, F. Pulvérisation cathodique magnétron. *Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques* **2005**, 23, (M1654).
(132) Yamamura, Y.; Tawara, H. Energy Dependence of Ion-Induced Sputtering Yields from Monatomic Solids at Normal Incidence. *Atomic data and nuclear data tables* **1996**, *62* (2), 149–253.
(133) Sigmund, P. Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets. *Physical review* **1969**, *184* (2), 383.
(134) Depla, D.; Mahieu, S.; Greene, J. E. Sputter Deposition Processes. In *Handbook of deposition technologies for films and coatings*; Elsevier, **2010**; pp 253–296.
(135) Phelps, A. V.; Petrovic, Z. L. Cold-Cathode Discharges and Breakdown in Argon: Surface and Gas Phase Production of Secondary Electrons. *Plasma Sources Science and Technology* **1999**, *8* (3), R21.
(136) Depla, D.; Buyle, G.; Haemers, J.; De Gryse, R. Discharge Voltage Measurements during Magnetron Sputtering. *Surface and Coatings Technology* **2006**, *200* (14–15), 4329–4338.
(137) Depla, D.; Heirwegh, S.; Mahieu, S.; Haemers, J.; De Gryse, R. Understanding the Discharge Voltage Behavior during Reactive Sputtering of Oxides. *Journal of applied physics* **2007**, *101* (1), 013301.
(138) Depla, D.; Haemers, J.; De Gryse, R. Discharge Voltage Measurements during Reactive Sputtering of Oxides. *Thin Solid Films* **2006**, *515* (2), 468–471.

(139) Chamorro Coral, W. A. Microstructure, Chemistry and Optical Properties in ZnO and ZnO-Au Nanocomposite Thin Films Grown by DC-Reactive Magnetron Co-Sputtering. **2014**.
(140) Minami, T.; Nanto, H.; Takata, S. Highly Conductive and Transparent Aluminum Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering. *Japanese Journal of Applied Physics* **1984**, *23* (5A), L280.
(141) Yabuta, H.; Sano, M.; Abe, K.; Aiba, T.; Den, T.; Kumomi, H.; Nomura, K.; Kamiya, T.; Hosono, H. High-Mobility Thin-Film Transistor with Amorphous In $GaZnO_4$ Channel Fabricated by Room Temperature Rf-Magnetron Sputtering. *Applied physics letters* **2006**, *89* (11), 112123.
(142) Singh, A. V.; Chandra, S.; Srivastava, A. K.; Chakroborty, B. R.; Sehgal, G.; Dalai, M. K.; Bose, G. Structural and Optical Properties of RF Magnetron Sputtered Aluminum Nitride Films without External Substrate Heating. *Applied surface science* **2011**, *257* (22), 9568–9573.
(143) Safi, I. Recent Aspects Concerning DC Reactive Magnetron Sputtering of Thin Films: A Review. *Surface and Coatings Technology* **2000**, *127* (2–3), 203–218.
(144) Berg, S.; Nyberg, T. Fundamental Understanding and Modeling of Reactive Sputtering Processes. *Thin solid films* **2005**, *476* (2), 215–230.
(145) Kadlec, S.; Musil, J.; Vyskočil, J. Influence of the Pumping Speed on the Hysteresis Effect in the Reactive Sputtering of Thin Films. *Vacuum* **1987**, *37* (10), 729–738.
(146) Kadlec, S.; Musil, J.; Vyskocil, H. Hysteresis Effect in Reactive Sputtering: A Problem of System Stability. *Journal of Physics D: Applied Physics* **1986**, *19* (9), L187.
(147) Beddelem, N. Croissance et caractérisation de nitrures $ZnGeN_2$ pour applications optoélectroniques. phdthesis, Université de Lorraine, **2019**.
(148) Haye, E. Substitutions anioniques et cationiques de films minces d'orthoferrite de lanthane $LaFeO_3$ élaborés par pulvérisation cathodique magnétron. phdthesis, Université de Lorraine, **2016**.
(149) Ruste, J. Microanalyse X par sonde électronique - Principe et instrumentation. **2009**, 23.
(150) Bragg, W. H.; Bragg, W. L. The Reflection of X-Rays by Crystals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **1913**, *88* (605), 428–438.
(151) Mahieu, S.; Ghekiere, P.; De Winter, G.; Heirwegh, S.; Depla, D.; De Gryse, R.; Lebedev, O. I.; Van Tendeloo, G. Mechanism of Preferential Orientation in Sputter Deposited Titanium Nitride and Yttria-Stabilized Zirconia Layers. *Journal of Crystal Growth* **2005**, *279* (1–2), 100–109. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.02.014.
(152) Thornton, J. A. Influence of Apparatus Geometry and Deposition Conditions on the Structure and Topography of Thick Sputtered Coatings. *Journal of Vacuum Science and Technology* **1974**, *11* (4), 666–670. https://doi.org/10.1116/1.1312732.
(153) Langford, J. I.; Wilson, A. J. C. Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size. *Journal of applied crystallography* **1978**, *11* (2), 102–113.
(154) Kasap, S.; Capper, P. *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*; Springer, **2017**.
(155) Tauc, J.; Grigorovici, R.; Vancu, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *phys. stat. sol. (b)* **1966**, *15* (2), 627–637. https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224.
(156) Tauc, J. Absorption Edge and Internal Electric Fields in Amorphous Semiconductors. *Materials Research Bulletin* **1970**, *5* (8), 721–729. https://doi.org/10.1016/0025-5408(70)90112-1.
(157) Stenzel, O. *Optical Coatings: Material Aspects in Theory and Practice*; Springer Science & Business, **2014**.
(158) Colthup, N. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*; Elsevier, **2012**.
(159) Barbillat, J.; Bougeard, D.; Buntinx, G.; Delhaye, M.; Dhamelincourt, P.; Fillaux, F. Spectrométrie Raman. **1999**, 34.
(160) Bloch, F. Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. *Z. Physik* **1929**, *52* (7), 555–600. https://doi.org/10.1007/BF01339455.

(161) Schrödinger, E. Quantisierung als Eigenwertproblem. *Ann. Phys.* **1926**, *385* (13), 437–490. https://doi.org/10.1002/andp.19263851302.
(162) Born, M.; Oppenheimer, R. Zur Quantentheorie Der Molekeln. *Annalen der Physik* **1927**, *389* (20), 457–484. https://doi.org/10.1002/andp.19273892002.
(163) Hartree, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **1928**, *24* (1), 89–110. https://doi.org/10.1017/S0305004100011919.
(164) Pauli, W. Über Den Zusammenhang Des Abschlusses Der Elektronengruppen Im Atom Mit Der Komplexstruktur Der Spektren. *Zeitschrift fur Physik* **1925**, *31*, 765–783. https://doi.org/10.1007/BF02980631.
(165) Slater, J. C. Note on Hartree's Method. *Phys. Rev.* **1930**, *35* (2), 210–211. https://doi.org/10.1103/PhysRev.35.210.2.
(166) Fock, V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Z. Physik* **1930**, *61* (1), 126–148. https://doi.org/10.1007/BF01340294.
(167) Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, *136* (3B), B864–B871. https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864.
(168) Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, *140* (4A), A1133–A1138. https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133.
(169) Thomas, L. H. The Calculation of Atomic Fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **1927**, *23* (5), 542–548. https://doi.org/10.1017/S0305004100011683.
(170) Fermi, E. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Z. Physik* **1928**, *48* (1), 73–79. https://doi.org/10.1007/BF01351576.
(171) Ceperley, D. M.; Alder, B. J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45* (7), 566–569. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566.
(172) Perdew, J. P.; Zunger, A. Self-Interaction Correction to Density-Functional Approximations for Many-Electron Systems. *Phys. Rev. B* **1981**, *23* (10), 5048–5079. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048.
(173) Jones, R. O.; Gunnarsson, O. The Density Functional Formalism, Its Applications and Prospects. *Rev. Mod. Phys.* **1989**, *61* (3), 689–746. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.61.689.
(174) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77* (18), 3865–3868. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865.
(175) Becke, A. D.; Johnson, E. R. A Simple Effective Potential for Exchange. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124* (22), 221101. https://doi.org/10.1063/1.2213970.
(176) Talman, J. D. A Program to Compute Variationally Optimized Effective Atomic Potentials. *Computer Physics Communications* **1989**, *54* (1), 85–94. https://doi.org/10.1016/0010-4655(89)90034-9.
(177) Galamić-Mulaomerović, S.; Patterson, C. H. Band Structures of Rare-Gas Solids within the GW Approximation. *Phys. Rev. B* **2005**, *71* (19), 195103. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.195103.
(178) Singh, D. J.; Nordstrom, L. *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method*; Springer Science & Business Media, **2006**.
(179) Blaha, P.; Schwarz, K.; Madsen, G. K.; Kvasnicka, D.; Luitz, J. Wien2k. *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties* **2001**, *60*.
(180) Wang, Q.; Yu, W.; Fu, X.; Qiao, C.; Xia, C.; Jia, Y. Electronic and Magnetic Properties of SnSe Monolayers Doped by Ga, In, As, and Sb: A First-Principles Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (11), 8158–8164. https://doi.org/10.1039/C5CP07111A.
(181) Jones, G. A.; Landsberg, P. T. Brillouin Zones and Fundamental Regions. *physica status solidi (b)* **1985**, *128* (2), 619–625. https://doi.org/10.1002/pssb.2221280228.
(182) Hoffman, R. *Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*; cornell univ ithaca ny baker lab, **1988**.

(183) Ambrosch-Draxl, C.; Majewski, J. A.; Vogl, P.; Leising, G. First-Principles Studies of the Structural and Optical Properties of Crystalline Poly(Para-Phenylene). *Phys. Rev. B* **1995**, *51* (15), 9668–9676. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.9668.
(184) Ambrosch-Draxl, C.; Sofo, J. O. Linear Optical Properties of Solids within the Full-Potential Linearized Augmented Planewave Method. *Computer Physics Communications* **2006**, *175* (1), 1–14. https://doi.org/10.1016/j.cpc.2006.03.005.
(185) Abt, R.; Ambrosch-Draxl, C.; Knoll, P. Optical Response of High Temperature Superconductors by Full Potential LAPW Band Structure Calculations. *Physica B: Condensed Matter* **1994**, *194–196*, 1451–1452. https://doi.org/10.1016/0921-4526(94)91225-4.
(186) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficiency of Ab-Initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set. *Computational Materials Science* **1996**, *6* (1), 15–50. https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0.
(187) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient Iterative Schemes for *Ab Initio* Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Phys. Rev. B* **1996**, *54* (16), 11169–11186. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169.
(188) Tran, F.; Blaha, P. Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102* (22), 226401. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.226401.
(189) Devia, D. M.; Restrepo-Parra, E.; Arango, P. J.; Tschiptschin, A. P.; Velez, J. M. TiAlN Coatings Deposited by Triode Magnetron Sputtering Varying the Bias Voltage. *Applied Surface Science* **2011**, *257* (14), 6181–6185. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.02.027.
(190) Virfeu, A.; Alnjiman, F.; Ghanbaja, J.; Borroto, A.; Gendarme, C.; Migot, S.; Kopprio, L.; Le Gall, S.; Longeaud, C.; Vilcot, J.-P.; Pierson, J.-F. Approaching Theoretical Band Gap of $ZnSnN_2$ Films via Bias Magnetron Cosputtering at Room Temperature. *ACS Appl. Electron. Mater.* **2021**, *3* (9), 3855–3866. https://doi.org/10.1021/acsaelm.1c00478.
(191) Lippens, P. E. Interpretation of the 119 Sn Mössbauer Isomer Shifts in Complex Tin Chalcogenides. *Physical Review B* **1999**, *60* (7), 4576.
(192) Ye, S. Preparation, Characterization, and Device Applications of Zinc Tin Nitride and Zinc Tin Oxynitride Materials, UCLA, **2015**.
(193) Glasson, D. R.; Jayaweera, S. A. A. Formation and Reactivity of Nitrides II. Calcium and Magnesium Nitrides and Calcium Cyanamide. *Journal of Applied Chemistry* **1968**, *18* (3), 77–83.
(194) Peng, X. D.; Edwards, D. S.; Barteau, M. A. Reactions of O_2 and H_2O with Magnesium Nitride Films. *Surface science* **1988**, *195* (1–2), 103–114.
(195) John, P.; Rotella, H.; Deparis, C.; Monge, G.; Georgi, F.; Vennéguès, P.; Leroux, M.; Zuniga-Perez, J. Crystalline Magnesium Nitride (Mg_3N_2): From Epitaxial Growth to Fundamental Physical Properties. *Phys. Rev. Materials* **2020**, *4* (5), 054601. https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.4.054601.
(196) Taniyasu, Y.; Kasu, M.; Makimoto, T. An Aluminium Nitride Light-Emitting Diode with a Wavelength of 210 Nanometres. *Nature* **2006**, *441* (7091), 325–328. https://doi.org/10.1038/nature04760.
(197) Wan, X. S.; Zhao, S. S.; Yang, Y.; Gong, J.; Sun, C. Effects of Nitrogen Pressure and Pulse Bias Voltage on the Properties of Cr–N Coatings Deposited by Arc Ion Plating. *Surface and Coatings Technology* **2010**, *204* (11), 1800–1810. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.11.021.
(198) Zamani Meymian, M. R.; Delavari Heravi, A.; Kosari Mehr, A. Influence of Bias Voltage on Optical and Structural Characteristics of Cu_3N Films Deposited by Reactive RF Magnetron Sputtering in a Pure Nitrogen Atmosphere. *Materials Science in Semiconductor Processing* **2020**, *112*, 104995. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.104995.
(199) Kim, J. H.; Chung, K. W. Microstructure and Properties of Silicon Nitride Thin Films Deposited by Reactive Bias Magnetron Sputtering. *Journal of Applied Physics* **1998**, *83* (11), 5831–5839. https://doi.org/10.1063/1.367440.
(200) Vaz, F.; Carvalho, P.; Cunha, L.; Rebouta, L.; Moura, C.; Alves, E.; Ramos, A. R.; Cavaleiro, A.; Goudeau, Ph.; Rivière, J. P. Property Change in ZrN_xO_y Thin Films: Effect of the Oxygen

Fraction and Bias Voltage. *Thin Solid Films* **2004**, *469–470*, 11–17. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.06.191.
(201) Ruan, J.-L.; Huang, J.-L.; Chen, J. S.; Lii, D.-F. Effects of Substrate Bias on the Reactive Sputtered Zr–Al–N Diffusion Barrier Films. *Surface and Coatings Technology* **2005**, *200* (5–6), 1652–1658. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.08.106.
(202) Rizzo, A.; Signore, M. A.; Valerini, D.; Altamura, D.; Cappello, A.; Tapfer, L. A Study of Suppression Effect of Oxygen Contamination by Bias Voltage in Reactively Sputtered ZrN Films. *Surface and Coatings Technology* **2012**, *206* (10), 2711–2718. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.11.034.
(203) Decremps, F.; Pellicer-Porres, J.; Saitta, A. M.; Chervin, J.-C.; Polian, A. High-Pressure Raman Spectroscopy Study of Wurtzite ZnO. *Phys. Rev. B* **2002**, *65* (9), 092101. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.092101.
(204) Vijayarangamuthu, K.; Rath, S. Nanoparticle Size, Oxidation State, and Sensing Response of Tin Oxide Nanopowders Using Raman Spectroscopy. *Journal of Alloys and Compounds* **2014**, *610*, 706–712. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.04.187.
(205) Hultman, L. Thermal Stability of Nitride Thin. Vacuum **2000**, 57 (1), 1−30.
(206) Koffyberg, F. P.; Dwight, K.; Wold, A. A. Interband Transitions of Semiconducting Oxides Determined from Photoelectrolysis Spectra. **1979**, *30* (7), 5.
(207) Puspitosari, N.; Longeaud, C. Note: Modification of an FTIR Spectrometer for Optoelectronic Characterizations. *Review of Scientific Instruments* **2017**, *88* (8), 086112. https://doi.org/10.1063/1.5000057.
(208) Poruba, A.; Fejfar, A.; Remeš, Z.; Špringer, J.; Vaněček, M.; Kočka, J.; Meier, J.; Torres, P.; Shah, A. Optical Absorption and Light Scattering in Microcrystalline Silicon Thin Films and Solar Cells. *Journal of Applied Physics* **2000**, *88* (1), 148–160. https://doi.org/10.1063/1.373635.
(209) Sangwal, K.; Kucharczyk, W. Relationship between Density and Refractive Index of Inorganic Solids. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1987**, *20* (4), 522–525. https://doi.org/10.1088/0022-3727/20/4/019.
(210) Bhuiyan, A. G.; Hashimoto, A.; Yamamoto, A. Indium Nitride (InN): A Review on Growth, Characterization, and Properties. *Journal of Applied Physics* **2003**, *94* (5), 2779–2808. https://doi.org/10.1063/1.1595135.
(211) Mott, N. F. Conduction in Non-Crystalline Materials: III. Localized States in a Pseudogap and near Extremities of Conduction and Valence Bands. *Philosophical Magazine* **1969**, *19* (160), 835–852.
(212) Paufler, P. *SR Elliott. Physics of Amorphous Materials. Longman Group Ltd., London, New York*; Wiley Online Library, 1984.
(213) Mahieu, S.; Ghekiere, P.; Depla, D.; De Gryse, R. Biaxial Alignment in Sputter Deposited Thin Films. *Thin Solid Films* **2006**, *515* (4), 1229–1249.
(214) Zhang, W.; Tian, Y.; Liu, D.-C.; Wang, F.; Yang, B.; Xu, B.-Q. Experimental Study on the Thermal Volatilization and Condensation of Zinc at 10 Pa and 200 Pa. *Journal of Materials Research and Technology* **2020**, *9* (3), 3590–3597. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.01.097.
(215) Xie, L.; Brault, P.; Thomann, A.-L.; Bedra, L. Molecular Dynamic Simulation of Binary Zr_xCu_{100-x} Metallic Glass Thin Film Growth. *Applied Surface Science* **2013**, *274*, 164–170. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.03.004.
(216) Meyer, K.; Schuller, I. K.; Falco, C. M. Thermalization of Sputtered Atoms. *J. Appl. Phys.* **1981**, *52*, 4.
(217) Clarke, D. R.; Phillpot, S. R. Thermal Barrier Coating Materials. *Materials Today* **2005**, *8* (6), 22–29. https://doi.org/10.1016/S1369-7021(05)70934-2.
(218) Liu, B.; Liu, Y.; Zhu, C.; Xiang, H.; Chen, H.; Sun, L.; Gao, Y.; Zhou, Y. Advances on Strategies for Searching for next Generation Thermal Barrier Coating Materials. *Journal of Materials Science & Technology* **2019**, *35* (5), 833–851. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.11.016.

(219) Chelluri, B.; Chang, T. Y.; Ourmazd, A.; Dayem, A. H.; Zyskind, J. L.; Srivastava, A. Molecular Beam Epitaxial Growth of II–V Semiconductor Zn_3As_2 and II–IV–V Chalcopyrite $ZnGeAs_2$. *Journal of Crystal Growth* **1987**, *81* (1–4), 530–535.
(220) Zhao, J.; Zeng, Y.; Liu, C.; Li, Y. Substrate Temperature Dependence of ZnTe Epilayers Grown on GaAs(001) by Molecular Beam Epitaxy. *Journal of Crystal Growth* **2010**, *312* (9), 1491–1495. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.01.032.
(221) Bosco, J.; Tajdar, F.; Atwater, H. Molecular Beam Epitaxy of N-Type ZnS: A Wide Band Gap Emitter for Heterojunction PV Devices. In *2012 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*; IEEE: Austin, TX, USA, **2012**; pp 002513–002517. https://doi.org/10.1109/PVSC.2012.6318105.
(222) Menguy, C. Mesure des caractéristiques des matériaux isolants solides. *Conversion de l'énergie électrique* **2015**. https://doi.org/10.51257/a-v1-d2310.
(223) Swanepoel, R. Determination of the Thickness and Optical Constants of Amorphous Silicon. *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **1983**, *16* (12), 1214–1222. https://doi.org/10.1088/0022-3735/16/12/023.
(224) Jena, S.; Tokas, R. B.; Thakur, S.; Udupa, D. V. PRISA: A User-Friendly Software for Determining Refractive Index, Extinction Co-Efficient, Dispersion Energy, Band Gap, and Thickness of Semiconductor and Dielectric Thin Films. *Nano Express* **2021**, *2* (1), 010008. https://doi.org/10.1088/2632-959X/abd967.
(225) Adamski, N. L.; Zhu, Z.; Wickramaratne, D. Optimizing N-Type Doping of ZnGeN2 and $ZnSiN_2$. *Phys. rev. B.* **2019**, 7.
(226) Siva Kumar, V. V.; Sharma, M. K. Improvement in Crystallinity of ZnO and Zn2SiO4 Phases by Rf Sputter Deposition; Effect of Substrate Bias. *Vacuum* **2018**, *157*, 72–75. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.08.024.
(227) Chamorro, W.; Horwat, D.; Pigeat, P.; Miska, P.; Migot, S.; Soldera, F.; Boulet, P.; Mücklich, F. Near-Room Temperature Single-Domain Epitaxy of Reactively Sputtered ZnO Films. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2013**, *46* (23), 235107.
(228) Hultman, L. Thermal Stability of Nitride Thin Films. *Vacuum* **2000**, *57* (1), 1–30.
(229) Giba, A. E.; Pigeat, P.; Bruyere, S.; Rinnert, H.; Soldera, F.; Mücklich, F.; Gago, R.; Horwat, D. Strong Room Temperature Blue Emission from Rapid Thermal Annealed Cerium-Doped Aluminum (Oxy) Nitride Thin Films. *ACS Photonics* **2017**, *4* (8), 1945–1953.
(230) Giba, A. E.; Pigeat, P.; Bruyère, S.; Easwarakhanthan, T.; Muecklich, F.; Horwat, D. Controlling Refractive Index in AlN Films by Texture and Crystallinity Manipulation. *Thin Solid Films* **2017**, *636*, 537–545.
(231) Lima, R. S.; Dionisio, P. H.; Schreiner, W. H.; Achete, C. Magnetron Sputtered Tin Nitride. *Solid state communications* **1991**, *79* (5), 395–398.
(232) Baggetto, L.; Verhaegh, N. A.; Niessen, R. A.; Roozeboom, F.; Jumas, J.-C.; Notten, P. H. Tin Nitride Thin Films as Negative Electrode Material for Lithium-Ion Solid-State Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **2010**, *157* (3), A340.
(233) Greczynski, G.; Hultman, L. Compromising Science by Ignorant Instrument Calibration—Need to Revisit Half a Century of Published XPS Data. *Angewandte Chemie* **2020**, *132* (13), 5034–5038.
(234) Greczynski, G.; Hultman, L. X-Ray Photoelectron Spectroscopy: Towards Reliable Binding Energy Referencing. *Progress in Materials Science* **2020**, *107*, 100591.
(235) Linford, M. R.; Smentkowski, V. S.; Grant, J. T.; Brundle, C. R.; Sherwood, P. M.; Biesinger, M. C.; Terry, J.; Artyushkova, K.; Herrera-Gómez, A.; Tougaard, S. Proliferation of Faulty Materials Data Analysis in the Literature. *Microscopy and Microanalysis* **2020**, *26* (1), 1–2.
(236) Bouvier, Y.; Mutel, B.; Grimblot, J. Use of an Auger Parameter for Characterizing the Mg Chemical State in Different Materials. *Surface and Coatings Technology* **2004**, *180*, 169–173.
(237) Lützenkirchen-Hecht, D.; Frahm, R. Structure of Reactively Sputter Deposited Tin-Nitride Thin Films: A Combined X-Ray Photoelectron Spectroscopy, in Situ X-Ray Reflectivity and X-Ray Absorption Spectroscopy Study. *Thin Solid Films* **2005**, *493* (1–2), 67–76.

(238) Choi, S.; Kang, J.; Park, J.; Kang, Y.-C. Tin Nitride Thin Films Fabricated by Reactive Radio Frequency Magnetron Sputtering at Various Nitrogen Gas Ratios. *Thin Solid Films* **2014**, *571*, 84–89.
(239) Ansari, M. Z.; Janicek, P.; Nandi, D. K.; Palka, K.; Slang, S.; Kim, D. H.; Cheon, T.; Kim, S.-H. Influence of Post-Annealing on Structural, Optical and Electrical Properties of Tin Nitride Thin Films Prepared by Atomic Layer Deposition. *Applied Surface Science* **2021**, *538*, 147920. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147920.
(240) Duan, X.; Jiang, Y. Annealing Effects on the Structural and Electrical Transport Properties of N-Type $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ Thin Films Deposited by Flash Evaporation. *Applied surface science* **2010**, *256* (24), 7365–7370.
(241) Traoré, B.; Bouder, G.; Lafargue-Dit-Hauret, W.; Rocquefelte, X.; Katan, C.; Tran, F.; Kepenekian, M. Efficient and Accurate Calculation of Band Gaps of Halide Perovskites with the Tran-Blaha Modified Becke-Johnson Potential. *Phys. Rev. B* **2019**, *99* (3), 035139. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.035139.
(242) Adamski, N. L.; Zhu, Z.; Wickramaratne, D. Strategies for P-Type Doping of $ZnGeN_2$. *Applied Physics Letters* **2019**, 6.

Résumés de la thèse :

Pour trouver des solutions alternatives à l'utilisation massive des combustibles fossiles et pour satisfaire les besoins énergétiques croissants de la population mondiale, il est indispensable de développer et de démocratiser l'emploi de l'énergie solaire. Dans cet objectif, il convient d'élaborer de nouvelles cellules solaires combinant à la fois une efficacité élevée, un faible coût de production tout en utilisant des éléments chimiques respectueux de l'environnement. Les composés de la famille II-IV-N_2 sont de potentiels candidats puisqu'ils sont constitués d'éléments non toxiques et abondants (zinc, étain, magnésium, etc…). La croissance de ces matériaux du futur a été réalisée dans un équipement, sous ultravide, unique en Europe, nous permettant de garantir une excellente qualité chimique des matériaux. La recherche s'est focalisée sur trois composés ternaires qui sont $ZnSnN_2$, $ZnGeN_2$ et $MgSnN_2$ déposés par co-pulvérisation magnétron réactive. Tout d'abord, l'effet de la polarisation du substrat pendant la croissance des films de $ZnSnN_2$ a été étudié afin de diminuer la contamination par l'oxygène et d'améliorer les propriétés. Puis la croissance de $ZnGeN_2$ à différentes températures a mis en lumière des différences de compositions et de structures locales dues à l'évaporation du zinc à des températures élevées. Enfin, la croissance d'un nouveau composé $MgSnN_2$ a été réalisée à différentes températures de dépôt. L'étude a permis de caractériser avec de nouvelles techniques la structure et l'environnement chimique des atomes d'étain. Ses propriétés sont intermédiaires entre les différents composés à base de zinc comme notamment l'énergie de bande interdite. La seconde spécificité de ces travaux est la compréhension des phénomènes macroscopiques mis en jeu par la modélisation *ab initio* des propriétés électroniques et optiques. Les prédictions théoriques ont ensuite été confrontées aux résultats expérimentaux et ont montré un bon accord avec les propriétés mesurées. Ces travaux apportent des nouvelles connaissances qui viennent compléter les études précédentes et permettent de nuancer celles rapportées dans la littérature.

To replace the massive use of polluting fossil fuels and to satisfy the growing energy needs of the world population, it is essential to develop and democratize the use of solar energy. In order to achieve this goal, new solar cells must be developed that combine high efficiency and low production costs with the use of environmentally friendly chemical elements. Nitride compounds of the II-IV-N_2 family are potential candidates since they are made of non-toxic and abundant elements (zinc, tin, magnesium, etc...). The growth of these materials was carried out in an ultra-high vacuum equipment, unique in Europe, which guarantee an excellent chemical quality of the materials. The research are focused on three ternary compounds which are $ZnSnN_2$, $ZnGeN_2$ and $MgSnN_2$ deposited by reactive magnetron sputtering. First of all, the effect of substrate bias has been studied during the growth of $ZnSnN_2$ films in order to decrease the oxygen contamination and improve the properties. Then, the growth of $ZnGeN_2$ at different substrate temperatures revealed differences in local compositions and structures due to zinc evaporation at high temperatures. Finally, the growth of a new compound: $MgSnN_2$ has been performed at different temperatures. In this study, the structure and the chemical environment of tin atoms were characterized with new techniques. Its properties are intermediate between the compounds derived from zinc, such as the band gap energy. The second specificity of this work is the understanding of the macroscopic phenomena by *ab initio* calculations of the electronic and optical properties. The theoretical predictions were then compared with the experimental results and showed a good agreement with the measured properties. This work provides new knowledge, which completes the previous studies and nuances those reported in the literature.