HAL
open science

# Croissance et caractérisation de nitrures ZnGeN2 pour applications optoélectroniques

Nicole Beddelem

## To cite this version:

Nicole Beddelem. Croissance et caractérisation de nitrures ZnGeN2 pour applications optoélectroniques. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Lorraine, 2019. Français. NNT : 2019LORR0029 . tel-02141628

**HAL Id: tel-02141628**

**https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02141628v1**

Submitted on 28 May 2019

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

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

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

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

École Doctorale C2MP
Chimie Mécanique Matériaux Physique

# Thèse

Présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Mention : « Sciences des Matériaux »

*par* Nicole Jeanne Marie BEDDELEM née FÈVRE

## Croissance et caractérisation de nitrures $ZnGeN_2$ pour applications optoélectroniques

Nancy, le 30 avril 2019

---

**Membres du jury :**

**Rapporteurs :**

| | |
|---|---|
| Agnès TRASSOUDAINE | Professeur, Institut Pascal, Clermont-Ferrand |
| Jean-Pierre VILCOT | Directeur de Recherche, Institut d'électronique de microélectronique et de nanotechnologie, Lille |

**Examinateurs :**

| | |
|---|---|
| Abdou DJOUADI | Professeur, Institut des Matériaux Jean Rouxel, Nantes |
| Etienne QUESNEL | Ingénieur-Chercheur, CEA-LETI, Grenoble |
| Bérangère HYOT<br>*co-directrice de thèse* | Ingénieur-Chercheur, CEA-LETI, Grenoble |
| Patrice MISKA<br>*directeur de thèse* | Maître de Conférences, Institut Jean Lamour, Nancy |
| Silvère BARRAT<br>*directeur de thèse* | Professeur, Institut Jean Lamour, Nancy |

---

*CEA tech en Grand Est - Institut Jean Lamour - UMR 7198 - Université de Lorraine*

# Remerciements

C'est un exercice bien difficile que de remercier comme elles le méritent toutes les personnes qui m'ont permis d'arriver jusqu'ici. Je tiens tout d'abord à remercier tous mes enseignants qui ont su éveiller en moi et encourager la passion pour la Physique. Ma profonde reconnaissance va bien évidemment à mes directeurs de thèse, Bérangère Hyot et Patrice Miska, pour m'avoir confié ce projet de recherche et pour m'avoir encadrée et soutenue pendant ces travaux. Je souhaiterais également remercier Silvère Barrat d'avoir accepté de prendre la direction de cette thèse et de m'avoir accompagnée pour la finaliser.

Je remercie tout le personnel de l'Institut Jean Lamour à Nancy, laboratoire d'accueil dans lequel s'est déroulée cette thèse, et du CEA tech à Metz, en particulier Daphné Fendler, de m'avoir accueillie et accompagnée lors de mes premiers pas au CEA, ainsi que Jenny Gresse à Grenoble pour avoir su répondre à toutes mes questions administratives. Je remercie également Christine Sartori pour son soutien administratif à l'école doctorale.

Merci beaucoup à Fahad Alnjiman et David Pilloud de m'avoir aidée à mes débuts sur l'enceinte de pulvérisation de l'équipe. Merci également à Romain Faure et à Olivier Lerbet de Vinci Technologies d'avoir autant aidé à la prise en main de la nouvelle enceinte PVD et d'avoir assuré sa maintenance face à toutes les petites ou grandes pannes rencontrées. J'ai eu la chance d'avoir de nombreuses conversations intéressantes avec Nathaniel Feldberg pendant que nous découvrions ensemble la nouvelle enceinte de dépôt. Je tiens aussi à remercier Anne Roule et Etienne Quesnel du CEA-LETI pour les discussions enrichissantes concernant la pulvérisation cathodique et les conseils qu'ils ont pu me donner.

Merci au personnel du centre de compétences Daμm (Dépôt et Analyse sous Ultravide de nano Matériaux), et en particulier Maud Jullien et Danielle Pierre, pour les questions liées au travail sur le *TUBE* et leur aide aux transferts in situ. Je remercie aussi le personnel du centre de compétences 3M (Microscopies, Microsonde, Métallographie), et en particulier Sandrine Mathieu pour m'avoir formée à l'utilisation des microscopes électroniques, Christine Gendarme pour ses mesures sur la microsonde, Sylvie Migot pour l'élaboration de lames FIB et Erwan Etienne pour le traitement HF des substrats de GaN ainsi que pour ses réponses à beaucoup de questions et besoins techniques. Je remercie le personnel du centre de compétences ERMIONE (Ensemble des Ressources pour les Moyens Informatiques et les Outils Numériques) pour l'assistance informatique efficace et en particulier à Francis Kosior pour son enseignement de la *"zen informatique"*. Merci au centre de compétences X-Gamma (Diffraction-Diffusion-Imagerie X et Spectroscopie Mößbauer), en particulier à Pascal Boulet, responsable de la diffraction des rayons X, ainsi qu'à Sébastien Diliberto pour ses mesures en spectroscopie Mößbauer.

Je souhaite remercier Stéphanie Bruyère pour les sessions MET sur mes échantillons. Je remercie également Alexandre Bouché pour les recuits au RTA et les

mesures XPS in situ sur le *TUBE*, tout comme Thomas Pierron et Julian Ledieu. Merci à David Horwat pour le revêtement en silicium en préparation pour la SIMS. Merci aussi à Denis Mangin pour les mesures SIMS et à Roselyne Templier du CEA-LETI pour l'imagerie transverse au MEB. Je remercie Frank Cleymand pour les mesures AFM et Régis Peignier pour la profilométrie. Merci à Christophe Longeaud et à Sylvain Le Gall du GeePs (Génie électrique et électronique de Paris) pour les mesures électriques. Je remercie Patrice Gergaud du CEA-LETI pour le dépannage en diffraction des rayons X et les mesures XRR. Je remercie aussi Jérôme Grausem et Cédric Carteret du LCPME (Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour les Matériaux et l'Environnement) de m'avoir aidée en spectroscopie FTIR, ainsi que Névine Rochat du CEA-LETI. Merci à Christophe Licitra pour les mesures d'ellipsométrie et de photoluminescence, ainsi qu'à Yann Battie et à Stéphane Dalmasso du LCPA2MC (Laboratoire de Chimie et Physique - Approche Multi-échelles des Milieux Complexes). Je remercie Eugénie Martinez du CEA-LETI pour les mesures en spectroscopie Auger et XPS.

C'est avec un grand plaisir que j'ai partagé des moments conviviaux autour des repas de midi et des goûters du jeudi avec un très grand nombre de personnes qu'il est malheureusement impossible de nommer de manière exhaustive. Je remercie par ailleurs tous les doctorants, post-doctorants et stagiaires qui ont suivi une partie du chemin avec moi, tout particulièrement Claudia De Melo et Alejandro Borroto et leur bonne humeur contagieuse, avec qui j'ai eu la joie d'occuper le même bureau.

Enfin, c'est avec une grande reconnaissance que je remercie mon mari Quentin, mes parents Mirjam et Jean-Marie, mes beaux-parents Françoise et Daniel et toute la famille, sans qui ce travail n'aurait pas été possible, avec un remerciement particulier pour Francine Duhem qui a relu ce manuscrit. Il me tient finalement à cœur d'exprimer ma profonde gratitude envers Marie-France et André Géhin, Camille Barge et William Vauquoy pour leur aide et leur soutien inestimables.

UNION EUROPÉENNE
Fonds européen de développement régional

Grand Est
ALSACE CHAMPAGNE-ARDENNE LORRAINE

*Nous remercions le Fonds européen de développement régional (FEDER) et la région Lorraine pour le financement de ce projet.*

# Table des matières

Table des matières I

Liste des figures III

Introduction 1

1 $ZnGeN_2$ : étude bibliographique 7
1.1 Présentation succincte du matériau . . . . . 7
1.2 Hétérostructures et puits quantiques . . . . . 10
1.3 Nouvelles architectures incluant du $ZnGeN_2$ . . . . . 16
1.4 $ZnGeN_2$ dans la littérature . . . . . 24
1.4.1 Méthodes de synthèse . . . . . 24
1.4.2 Récapitulatif des caractéristiques mesurées . . . . . 29
1.5 Conclusion . . . . . 34

2 Méthodes expérimentales 35
2.1 Croissance des films minces par pulvérisation cathodique . . . . . 35
2.2 Méthodes de caractérisation . . . . . 38
2.2.1 Détermination de la composition . . . . . 38
2.2.2 Détermination de l'épaisseur . . . . . 40
2.2.3 Étude structurale et microstructurale . . . . . 42
2.2.4 Analyse des propriétés optiques . . . . . 43
2.2.5 Analyse des vibrations interatomiques . . . . . 48
2.3 Études expérimentales en amont . . . . . 49
2.3.1 Température du porte-substrat . . . . . 49
2.3.2 Effet de la température sur la composition . . . . . 52
2.3.3 Atmosphère réactive . . . . . 52
2.4 Conclusion . . . . . 55

3 $ZnGeN_2$ amorphe 57
3.1 Études préliminaires . . . . . 57
3.2 Élaboration . . . . . 61
3.3 Résultats et discussion . . . . . 62
3.4 Conclusion . . . . . 70

4 $ZnGeN_2$ cristallin 71
4.1 Démarche expérimentale . . . . . 71
4.2 Étude structurale du $ZnGeN_2$ . . . . . 73
4.2.1 Diffraction des rayons X . . . . . 73
4.2.2 Effet du mélange de gaz, de la température et du substrat . . . . . 78

4.2.3 Microscopie électronique à transmission . . . . . 83
4.3 Couches ultra-minces de $ZnGeN_2$ . . . . . 98
4.3.1 Objectifs de l'étude . . . . . 98
4.3.2 Conditions d'élaboration . . . . . 98
4.3.3 Élaboration . . . . . 99
4.3.4 Composition et stabililité thermique . . . . . 100
4.3.5 Tentatives d'amélioration de la stœchiométrie . . . . . 103
4.4 Conclusion et perspectives . . . . . 107

**5 Alliage $Zn(Sn,Ge)N_2$ 109**
5.1 Élaboration de l'alliage . . . . . 109
5.2 Analyse structurale du $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ . . . . . 112
5.2.1 Analyse de la topographie de surface . . . . . 112
5.2.2 Diffraction des rayons X . . . . . 120
5.2.3 Microscopie électronique à transmission . . . . . 124
5.2.4 Spectroscopie Mößbauer . . . . . 127
5.2.5 Spectroscopie FTIR . . . . . 130
5.2.6 Spectroscopie Raman . . . . . 134
5.3 Étude des propriétés électriques et optiques . . . . . 137
5.3.1 Comportement électrique . . . . . 137
5.3.2 Ellipsométrie . . . . . 143
5.3.3 Spectroscopie UV-Vis-NIR . . . . . 144
5.3.4 Photoluminescence . . . . . 146
5.3.5 Évaluation de la bande interdite . . . . . 147
5.4 Conclusion . . . . . 149

**Conclusion 151**

**Références 153**

# Liste des figures

## Introduction 1


1 Pronostic de consommation d'énergie pour l'éclairage. . . . . 1
2 Historique de l'efficacité des différentes sources de lumière. . . . . 2
3 Représentation schématique de la conversion par un phosphore. . . . . 3
4 Spectre d'émission d'une LED blanche. . . . . 3
5 Micro-écran à base d'InGaN à émission verte. . . . . 4
6 Spectre de rendement quantique de différentes sources de couleurs. . . . . 5


## $ZnGeN_2$ : étude bibliographique 7


7 Maille cristalline de $ZnGeN_2$. . . . . 7
8 Ordre et désordre du sous-réseau cristallin. . . . . 8
9 Paramètres de maille et bandes interdites pour III-N et Zn-IV-$N_2$. . . . . 8
10 Enthalpie de formation pour l'$In_xGa_{1-x}N$ et le $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$. . . . . 9
11 Trois différents types d'hétérostructures. . . . . 10
12 Représentation schématique d'une homo- et hétérostructure. . . . . 10
13 Représentation schématique des fonctions d'onde dans un puits quantique. 11
14 Puits quantiques polaires, non-polaires et semi-polaires. . . . . 12
15 Représentation schématique d'une architecture LED 3D. . . . . 13
16 Schéma de bandes de l'hétérostructure du brevet n° US006121639A. . . . . 14
17 Alignement de bande entre le GaN, le $ZnGeN_2$ et le $ZnSnN_2$. . . . . 14
18 Différentes structures de puits quantique. . . . . 15
19 Structure InGaN-$ZnGeN_2$ pour une émission à 485 nm. . . . . 16
20 Structure InGaN-$ZnGeN_2$ pour une émission à 530 nm. . . . . 17
21 Schéma d'une structure LED de type II InGaN/$ZnGeN_2$. . . . . 17
22 Longueurs d'onde d'émission pour différentes positions et épaisseurs. . . 18
23 Architecture d'une LED verte standard et de type II. . . . . 19
24 Émission spontanée d'une LED verte. . . . . 20
25 Densité de courant et puissance lumineuse pour une LED verte. . . . . 20
26 Émission spontanée et puissance lumineuse de LEDs rouges. . . . . 21
27 Représentation schématique de l'intégration de $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$. . . . . 22
28 Émission d'une LED contenant du $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$. . . . . 23
29 Image HRTEM de l'épitaxie de $ZnSn_{0.3}Ge_{0.7}N_2$ sur GaN. . . . . 28
30 Bande interdite dans la littérature. . . . . 31
31 Spectres de photoluminescence de la littérature. . . . . 32
32 Spectres Raman du $ZnGeN_2$ de la littérature. . . . . 33
33 Spectre FTIR expérimental de la littérature. . . . . 34

## Méthodes expérimentales 35


34 Photo de l'enceinte de dépôt. . . . . 35
35 Schéma de l'implantation de l'enceinte de dépôt sur le *TUBE*. . . . . 36
36 Représentation schématique de l'enceinte de dépôt. . . . . 37
37 Ajustement des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur. 41
38 Différentes méthodes de détermination de l'épaisseur. . . . . 41
39 Configuration des diffractomètres. . . . . 43
40 Exemple d'un tracé de Tauc. . . . . 45
41 Bande d'Urbach dans un matériau amorphe. . . . . 46
42 Schéma des 3 zones d'absorption d'un semi-conducteur amorphe. . . . . 46
43 Représentation des fonctions enveloppes selon Swanepoel. . . . . 47
44 Représentation schématique du système de chauffage du molyblock. . . . 49
45 Variation de la composition en fonction de la température du substrat. . . 52
46 Variation de l'épaisseur en fonction du mélange de gaz de pulvérisation. . 54


## $ZnGeN_2$ amorphe 57


47 Photo du bâti de dépôt provisoire. . . . . 57
48 Diffractogrammes des tentatives d'élaboration de nitrure de zinc. . . . . 59
49 Diffractogramme du nitrure de zinc oxydé. . . . . 60
50 Composition des échantillons amorphes. . . . . 62
51 Épaisseur des échantillons amorphes. . . . . 63
52 Imagerie transverse des échantillons amorphes. . . . . 63
53 Diffractogrammes des échantillons amorphes. . . . . 64
54 Spectroscopie FTIR des échantillons amorphes. . . . . 66
55 Constantes optiques et évolution de $\alpha$. . . . . 67
56 Bande interdite des échantillons amorphes. . . . . 69
57 Energie d'Urbach des échantillons amorphes. . . . . 70


## $ZnGeN_2$ cristallin 71


58 Schéma de la position de la jauge de pression. . . . . 71
59 Diffractogramme typique du $ZnGeN_2$. . . . . 73
60 Analyse de détexturation sur le $ZnGeN_2$. . . . . 74
61 Diffractogramme d'un échantillon orthorhombique. . . . . 74
62 Diffractogrammes d'échantillons élaborés à une pression de 0.5 Pa. . . . . 76
63 Diffractogrammes d'échantillons élaborés à une pression de 1.3 Pa. . . . . 77
64 Diffractogrammes d'échantillons élaborés à une pression de 2.0 Pa. . . . . 77
65 Diffractogrammes d'élaborations à des températures différentes. . . . . 79
66 Diffractogrammes d'échantillons sur différents substrats. . . . . 81
67 Effet du GaN sur la structure cristalline. . . . . 82
68 Lame FIB d'un échantillon de $ZnGeN_2$ de 950 nm d'épaisseur. . . . . 84

69 Observation des premiers nanomètres de croissance du $ZnGeN_2$. . . . . 85
70 Cristallites nanométriques et FFT. . . . . 86
71 Observation du début d'une colonne. . . . . 86
72 Observation d'une colonne de croissance. . . . . 87
73 FFT autour d'une colonne de croissance. . . . . 87
74 Cliché de diffraction d'une zone amorphe et colonnaire. . . . . 88
75 Cliché de diffraction d'une zone colonnaire. . . . . 88
76 Comparaison de diffraction expérimentale et simulée. . . . . 89
77 Lame FIB d'un échantillon de $ZnGeN_2$ de 450 nm d'épaisseur. . . . . 89
78 Juxtaposition d'une zone cristallisée et d'une zone amorphe. . . . . 90
79 Début de croissance en colonne à l'interface. . . . . 90
80 Début de croissance cristalline de $ZnGeN_2$ sur GaN. . . . . 91
81 Plusieurs débuts de croissance cristalline sur GaN. . . . . 92
82 FFT du $ZnGeN_2$ et du substrat. . . . . 92
83 Zone cristallisée à la surface du film. . . . . 93
84 Cliché de diffraction et zone correspondante. . . . . 93
85 Observation d'un échantillon de 20 nm d'épaisseur. . . . . 94
86 Cristallisation du $ZnGeN_2$ sous l'influence du faisceau d'électrons. . . . . 95
87 Cristallisation du $ZnGeN_2$ sous l'influence du faisceau d'électrons. . . . . 95
88 Interface GaN / $ZnGeN_2$ avec traitement thermique du substrat. . . . . 97
89 Interface GaN / $ZnGeN_2$ avec traitement thermique du substrat. . . . . 97
90 Profil SIMS de l'échantillon avant et après recuit. . . . . 102
91 Analyses EDX au MET en variant la surface de zone analysée. . . . . 106

**Alliage $Zn(Sn,Ge)N_2$** **109**

92 Plan d'élaboration pour l'alliage $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$. . . . . 109
93 Composition de la série de l'alliage $Zn(Sn,Ge)N_2$. . . . . 111
94 Imagerie transverse de la série de $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$. . . . . 113
95 Imagerie MEB de la surface des échantillons de $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$. . . . . 114
96 Mesures AFM sur $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$. . . . . 115
97 Schéma de la structure de croissance d'une couche mince. . . . . 117
98 Observation de facettes de croissance à la surface du film. . . . . 119
99 Analyse structurale du $Zn(Sn,Ge)N_2$ par rayons X. . . . . 122
100 Coefficient de texture de Harris pour l'alliage $Zn(Sn,Ge)N_2$. . . . . 123
101 Observation d'une couche mince de $ZnSn_{0.2}Ge_{0.8}N_2$ au MET. . . . . 124
102 Nucléation des colonnes de croissance. . . . . 125
103 Colonne de croissance prenant pied sur la surface du GaN. . . . . 125
104 Deux colonnes nucléant à la surface du GaN. . . . . 126
105 Large zone paraissant épitaxiée. . . . . 126
106 Schéma des niveaux d'énergie du noyau d'étain. . . . . 127

107 Résultats de la spectroscopie Mößbauer. . . . . 128
108 Premières mesures FTIR du Zn(Sn,Ge)$N_2$. . . . . 130
109 Mesures FTIR jusqu'à l'infrarouge lointain du Zn(Sn,Ge)$N_2$. . . . . 131
110 Mesures FTIR jusqu'à l'infrarouge lointain du Zn(Sn,Ge)$N_2$. . . . . 132
111 Ajustement du spectre FTIR du $ZnGeN_2$. . . . . 133
112 Évolution de la position des pics observés en FTIR. . . . . 133
113 Spectres Raman pour le Zn(Sn,Ge)$N_2$. . . . . 135
114 Spectres Raman expérimentaux pour $x$ = 0.2 - 0.4. . . . . 135
115 Densités d'états et spectres Raman expérimentaux. . . . . 136
116 Conductivité de l'alliage $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$. . . . . 137
117 Résistivité de l'alliage $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$. . . . . 138
118 Résistivité donnée dans la littérature pour du Zn(Sn,Ge)$N_2$. . . . . 138
119 Conductivités électriques pour l'alliage. . . . . 141
120 Évolution de l'énergie d'activation du Zn(Sn,Ge)$N_2$. . . . . 142
121 Constantes optiques du Zn(Sn,Ge)$N_2$. . . . . 143
122 Transmittance et réflectance du $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$. . . . . 145
123 Spectres de photoluminescence du Zn(Sn,Ge)$N_2$. . . . . 146
124 Bande interdite déterminée par plot de Tauc. . . . . 147
125 Détermination du *band gap bowing* du $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$. . . . . 148

# Introduction

Dans le contexte actuel de changement climatique, la réduction de l'émission de gaz à effet de serre, la promotion du développement durable ainsi que l'économie d'énergie deviennent primordiales. Ces résolutions ont été adoptées par les Nations Unies à la suite des négociations tenues lors de la COP21 à Paris en 2015 [1]. L'utilisation de dispositifs d'éclairage à basse consommation peut contribuer à atteindre ces objectifs. En France, l'article 30 de la loi n° 2015-992 du 17 août 2015 relative à la transition énergétique pour la croissance verte soutient l'utilisation de lampes LED [2]. L'office de l'efficacité énergétique et d'énergie renouvelable des États-Unis (*Office of Energy Efficiency & Renewable Energy*, EERE) prévoit pour l'année 2030 une réduction de la consommation d'énergie pour l'éclairage de 40% grâce à une part du marché des LEDs de 84% (voir figure 1), et indique qu'encore plus d'économies d'énergie seraient possibles en accélérant les investissements dans l'amélioration du coût et du rendement des LEDs [3]. C'est ainsi que de nombreuses recherches actuelles se penchent sur l'amélioration de leur rendement, et si possible l'affranchissement de matériaux rares pour leur élaboration [4].

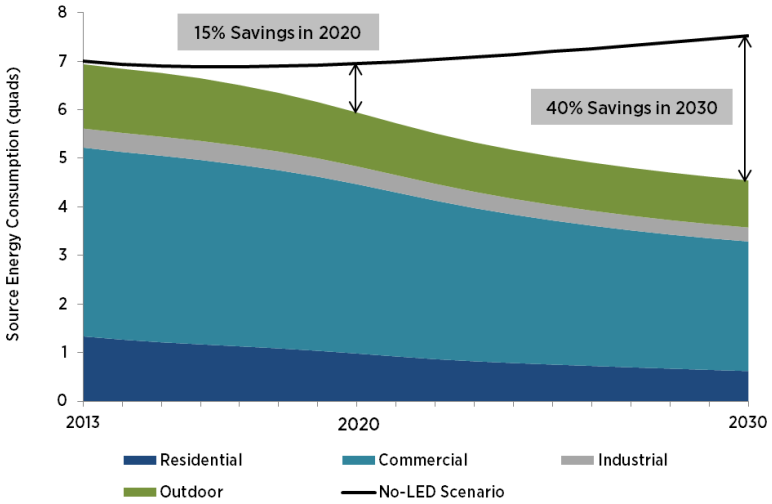



FIGURE 1 – Pronostic de la consommation d'énergie pour l'éclairage pour les États-Unis jusqu'en 2030, pour un scénario de large mise en place de LEDs, en comparaison avec un scénario sans LEDs (ligne noire). La consommation d'énergie baisse, que ce soit chez les particuliers, commerces, industriels ou en extérieur. Graphique issu de [5].

Le prix Nobel en Physique fut décerné en 2014 à Isamu Akasaki, Hiroshi Amano et Shuji Nakamura pour l'invention de diodes électroluminescentes (*Light Emitting Diode*, LED) bleues efficaces [6]. Cette invention a permis la création et la commercialisation de dispositifs à émission de lumière blanche économiques en énergie, révolutionnant ainsi l'éclairage au quotidien depuis les années 1990.

L'ampleur de cette avancée technologique peut être visualisée sur la figure 2. Elle représente l'efficacité des différents types de lampes qui ont été développées depuis le 19è siècle, depuis l'ampoule à incandescence classique jusqu'à la LED blanche. L'efficacité lumineuse de ces différents dispositifs d'éclairage, exprimée en lumens par watt, augmente peu au cours des décennies. Ce n'est qu'avec l'arrivée de la LED blanche au milieu des années 1990 que l'on observe une très forte amélioration de l'efficacité.

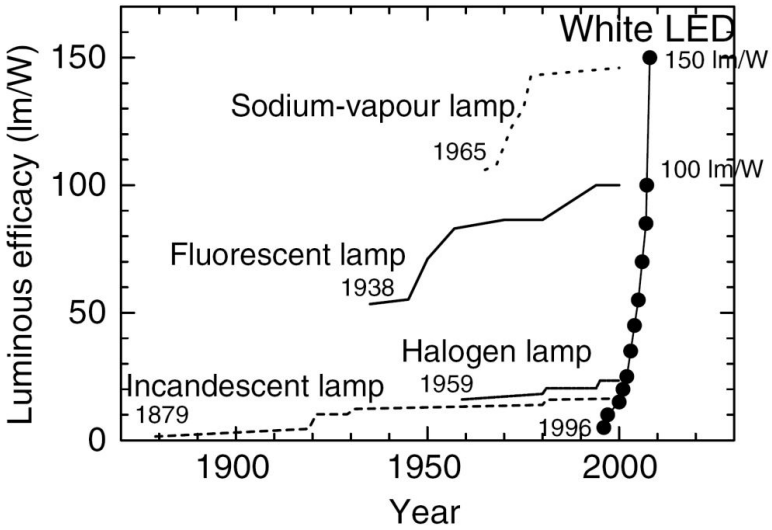



FIGURE 2 – Évolution au cours des dernières décennies de l'efficacité des différentes sources de lumière. Même si les tubes fluorescents ou les lampes à vapeur de sodium ont gagné en efficacité au cours du temps, les LEDs font preuve d'une amélioration très rapide de leur efficacité en une quinzaine d'années seulement. Graphe issu de [7].

Les travaux de Isamu Akasaki, Hiroshi Amano et Shuji Nakamura ont abouti non seulement à l'élaboration de GaN de haute qualité, mais également au dopage *p* du GaN, permettant l'élaboration d'une homojonction *p-n* et la création de la première LED bleue. Des travaux complémentaires sur le matériau InGaN ont permis l'optimisation de la zone active de la LED, dernière étape pour la réalisation d'une LED bleue de haute luminosité, efficace et commercialisable [8]. Ce fut le point de départ des technologies de fabrication des LEDs blanches. La radiation bleue émise par la LED GaN combinée à l'émission jaune de substances

luminophores (également qualifiées de phosphores) permet d'obtenir la "couleur" blanche. Le phosphore jaune communément utilisé dans les LEDs commercialisées depuis 1996 est le YAG ($(Y_{1-a}Gd_a)_3\,(Al_{1-b}Ga_b)_5\,O_2, Ce^{3+}$) [7]. Il est placé à proximité de la LED et convertit par phosphorescence une partie de la lumière bleue en rayonnement jaune, voir figure 3. La superposition des rayonnements bleus et jaunes forme un spectre d'émission présenté sur la figure 4 et produit ainsi de la lumière qui apparaît comme blanche à l'œil humain.

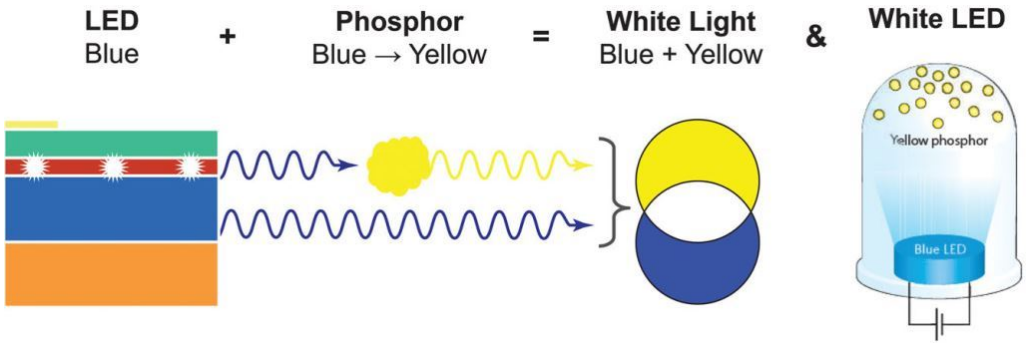



FIGURE 3 – Représentation schématique de la conversion d'une partie de la lumière bleue émise par la LED en rayonnement jaune issu de la luminescence du phosphore. La combinaison des deux couleurs est perçue comme une lumière blanche par l'œil humain. Schéma issu de [8].

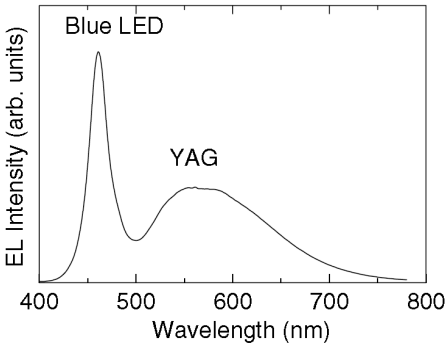



FIGURE 4 – Spectre d'émission typique pour une LED émettant dans le bleu, avec un phosphore YAG qui convertit une partie de cette lumière bleue dans le jaune. La superposition des deux couleurs permet d'obtenir de la lumière blanche. Graphe issu de [7].

L'élaboration de LEDs efficaces émettant dans le bleu est à ce jour bien maîtrisée grâce à l'utilisation de semi-conducteurs nitrures à base de GaN (GaN et ses alliages contenant de l'indium et de l'aluminium). Ces matériaux présentent de nombreux avantages dans le domaine d'application des micro-écrans que l'on peut trouver dans les dispositifs portatifs [9] (par exemple dans les casques de réalité virtuelle ou augmentée). *Day et al.* [10] rapportent ainsi la réalisation d'un

micro-écran constitué de micro LEDs (μLED) à base de multiples puits quantiques (*multiple quantum well*, MQW) d'InGaN, permettant l'affichage d'images graphiques vidéos à haute résolution et haute luminance, voir figure 5. Ce micro-écran est cependant limité à une émission de lumière à 517 nm et l'affichage ne se fait ainsi qu'en couleur verte. Pour un écran polychrome chaque pixel nécessite cependant une source de lumière rouge, verte et bleue. La longueur d'onde d'émission est ajustable avec la teneur en indium dans l'alliage InGaN [9]. Tandis que les LEDs bleues nécessitent $\approx$ 10% d'indium et ont une efficacité d'émission très élevée (environ 80%) avec une forte luminance, les LEDs vertes qui nécessitent $\approx$ 25% d'indium présentent une chute importante d'efficacité et une luminance plus faible, car l'insertion d'indium génère des défauts et impacte ainsi l'efficacité de la LED [9]. On observe ainsi une chute de l'efficacité des LEDs nitrures dans le domaine de l'émission verte et au-delà (voir figure 6) connue sous le nom de *green gap*. Aujourd'hui, la réalisation de LEDs rouges efficaces utilise des semi-conducteurs à base de phosphore et d'arsenic. Cela signifie que la réalisation d'un micro-écran polychrome émettant dans le rouge, vert et bleu requiert l'intégration de deux familles différentes de semi-conducteurs (les nitrures et les phosphures) ce qui représente cependant un réel défi technologique [9].

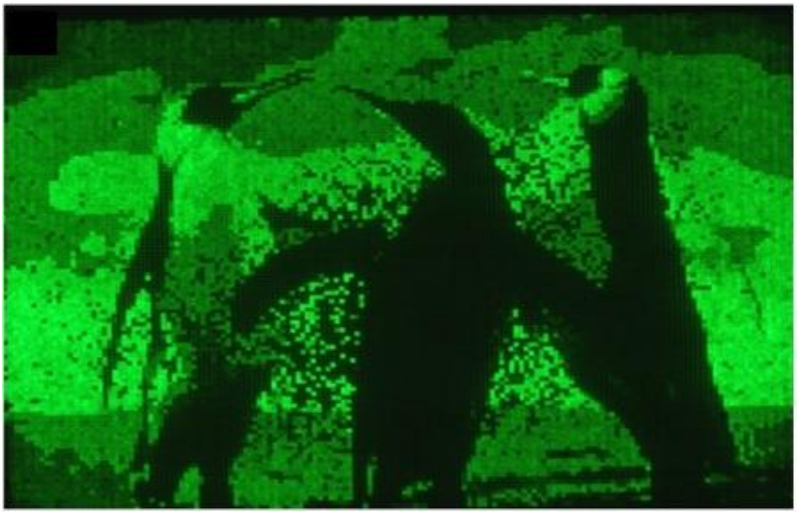


FIGURE 5 – Micro-écran à base d'InGaN à émission verte. Chaque pixel fait 12 μm. Figure issue de [10].

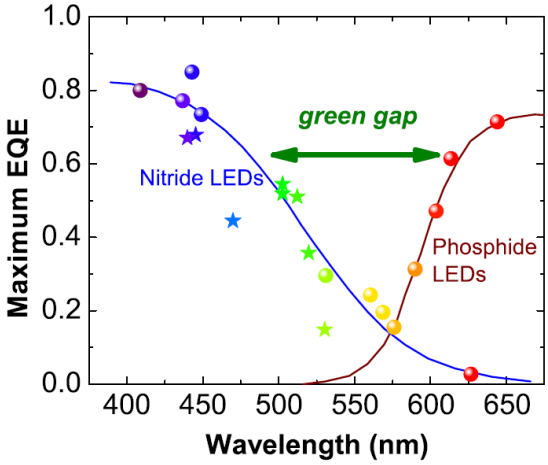



FIGURE 6 – Spectre de rendement quantique de différentes sources de couleur émises par des LEDs. Spectre issu de [11].

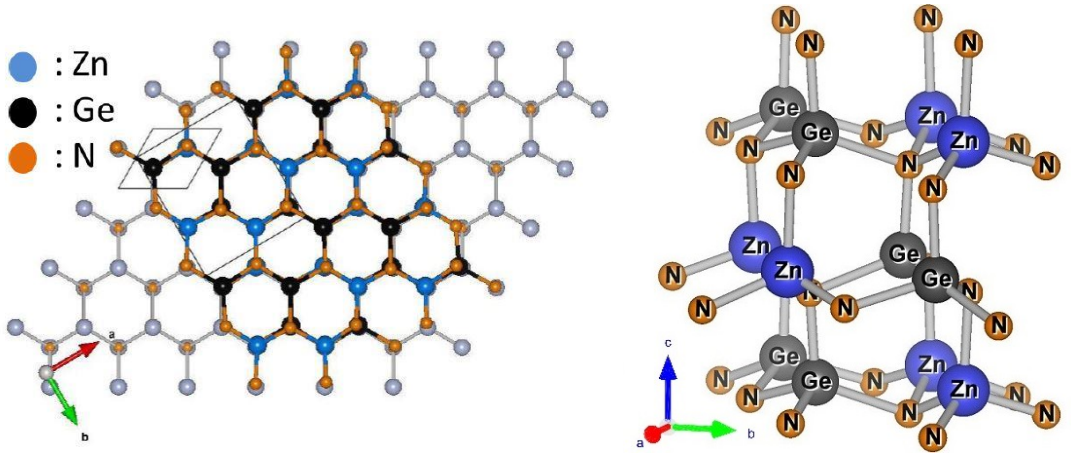
C'est ainsi qu'à ce jour, de nombreux axes de recherche visent à améliorer l'efficacité des LEDs nitrures émettant à grande longueur d'onde au-delà d'une émission bleue (voir chapitre 1). Parmi ces différents axes, des travaux théoriques montrent que l'incorporation de nitrures d'éléments II-IV et en particulier le $ZnGeN_2$ dans des structures LEDs à base de GaN pourrait contribuer à améliorer les propriétés d'émission dans le vert et au-delà [12, 13].

Le travail de cette thèse porte ainsi sur l'étude expérimentale du matériau $ZnGeN_2$, d'un point de vue de son élaboration et de ses propriétés physiques et structurales. Après une présentation théorique et bibliographique du matériau (chapitre 1), nous décrirons les méthodes expérimentales mises en œuvre dans cette étude (chapitre 2), le matériau étant étudié sous forme de couches minces élaborées par co-pulvérisation cathodique magnétron réactive. Nous étudierons dans un premier temps les propriétés optiques et vibrationnelles du $ZnGeN_2$ sous une forme amorphe (chapitre 3) avant de l'élaborer et de l'étudier sous forme cristalline (chapitre 4). Sa structure sera étudiée principalement au moyen de diffraction des rayons X et d'imagerie en microscopie électronique à transmission. Ceci nous conduira à évaluer son potentiel lors de son élaboration en couches nanométriques, en vue d'une intégration dans la zone active d'une LED à base de GaN. Le dernier chapitre (chapitre 5) sera dédié à l'évaluation du potentiel de l'alliage semi-conducteur $Zn(Sn,Ge)N_2$ et de l'évolution de ces propriétés structurales, électriques et optiques lors de la substitution progressive du germanium par de l'étain.

# 1 $ZnGeN_2$ : étude bibliographique

## 1.1 Présentation succincte du matériau

Le $ZnGeN_2$ est un semi-conducteur de type II-IV-$N_2$ qui présente de fortes ressemblances avec le GaN (III-N) [14]. Il s'obtient par construction lorsque l'on remplace l'élément III (Ga) alternativement par un élément II (Zn) puis par un élément IV (Ge), ses voisins de gauche et de droite dans le tableau périodique. Le $ZnGeN_2$ a donc une structure pseudo-wurtzite proche de celle du GaN (voir figure 7). Le désaccord de paramètre de maille $a$ entre le $ZnGeN_2$ et le GaN est inférieur à 1%. Sa maille est constituée de l'arrangement de tétraèdres formés par un atome de zinc ou de germanium au centre, et par 4 atomes d'azote aux extrémités.




(a) (b)

FIGURE 7 – (a) : Vue du dessus schématique de l'interface GaN - $ZnGeN_2$. (b) : Représentation schématique de la maille de $ZnGeN_2$. (figures dessinées avec *VESTA* [15]).

Nous pouvons différencier deux cas de figure concernant la structure cristalline. Si le sous-réseau formé des atomes de zinc et de germanium est parfaitement ordonné, c'est-à-dire qu'il y a toujours alternativement un atome de zinc, puis un atome de germanium, la maille est orthorhombique, comme on peut le voir sur la figure 8(a). Si, en revanche, le discernement entre le zinc et le germanium n'est pas possible, la maille est hexagonale, telle que représentée sur le schéma en figure 8(b). La nature de la structure cristalline est donc dépendante de l'ordre du sous-réseau cationique.

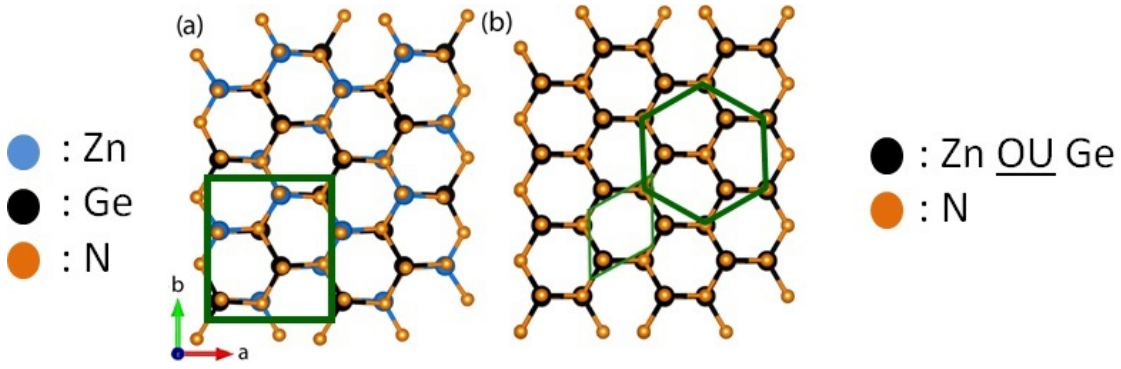



FIGURE 8 – Représentation schématique (a) d'un sous-réseau ordonné (maille orthorhombique) et (b) d'un sous-réseau désordonné (maille hexagonale) du cristal $ZnGeN_2$ (schéma partiellement issu de [16]).

Le $ZnGeN_2$ n'a pas uniquement un paramètre de maille proche de celui du GaN, mais également une bande interdite directe autour de $\approx 3$ eV, voir figure 9. Cette figure représente les familles de semi-conducteurs III-N et Zn-IV-$N_2$ dont font partie le $ZnSiN_2$, le $ZnGeN_2$ et le $ZnSnN_2$. Le $ZnSiN_2$ a une grande bande interdite indirecte [17] tandis que le $ZnSnN_2$ est intéressant pour les applications photovoltaïques grâce à sa faible bande interdite directe et sa densité de porteurs très élevée [18, 19].

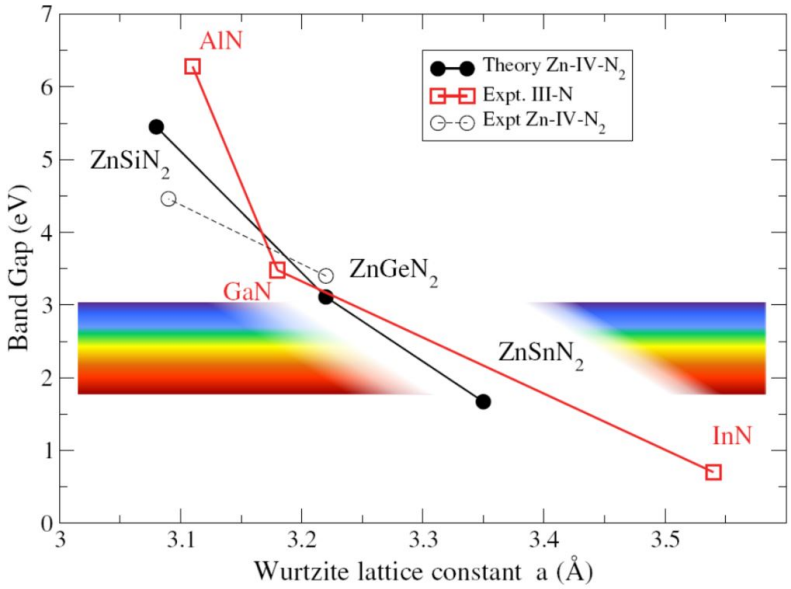



FIGURE 9 – Évolution des paramètres de maille et bandes interdites pour les familles III-N et Zn-IV-$N_2$. Graphe issu de [20], modifié.

De la même manière que pour l'alliage InGaN, il est possible d'étudier l'alliage Zn(Sn,Ge)$N_2$. Les premières études expérimentales de cet alliage indiquent qu'il peut être élaboré sans séparation de phase, contrairement au système InGaN. En effet, la grande différence de paramètre de maille entre le GaN et le InN mène rapidement à de la ségrégation [21–23]. De plus, la formation de l'alliage $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ est facilitée par une enthalpie de formation moins élevée que celle du $In_xGa_{1-x}N$ (voir figure 10). L'élaboration de cet alliage Zn(Sn,Ge)$N_2$ permet ainsi l'élaboration d'un matériau semi-conducteur dont les propriétés sont modulables [4]. L'ajustement du paramètre de maille et de la bande interdite est d'un grand intérêt pour la conception et l'optimisation des dispositifs de type diode.

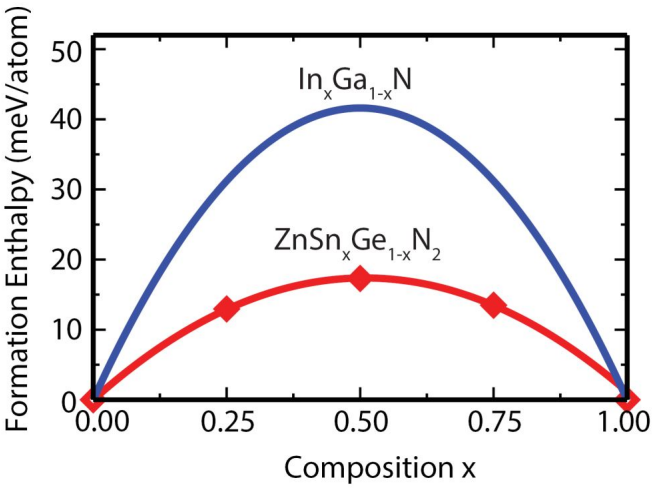



FIGURE 10 – Enthalpie de formation calculée pour les alliages $In_xGa_{1-x}N$ et $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ (issu de [24]).

## 1.2 Hétérostructures et puits quantiques

Une hétérostructure est une structure constituée de la juxtaposition de matériaux semi-conducteurs à paramètres de maille semblables mais à bandes interdites différentes. De façon générale, on distingue 3 types d'hétérostructures en fonction des offsets de bandes de valence (BV) et de conduction (BC) (voir figure 11). Le prix Nobel en Physique fut décerné à ce sujet en 2000 à *Zhores I. Alferov* et *Herbert Kroemer* pour le développement d'hétérostructures semi-conductrices pour l'électronique rapide et l'optoélectronique [25].

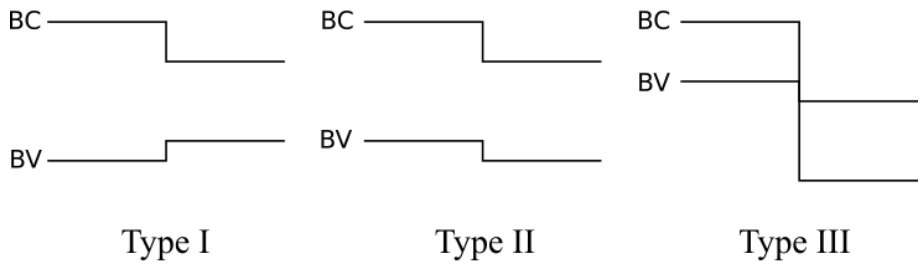



FIGURE 11 – Schéma représentatif des trois différents types d'hétérostructures à la jonction entre deux matériaux.

Les différents types d'hétérostructures permettent d'imaginer des architectures de puits quantiques variées. Ces structures sont de l'ordre de quelques dizaines d'ångströms d'épaisseur et sont constituées de la croissance successive de couches ultra-minces des différents matériaux. La figure 12 représente d'une part une jonction *p*-*n* classique, composée d'une homojonction d'un matériau dopé *p* et du même matériau dopé *n*, et d'autre part une double hétérostructure de type I avec une zone active constituée d'un matériau différent.

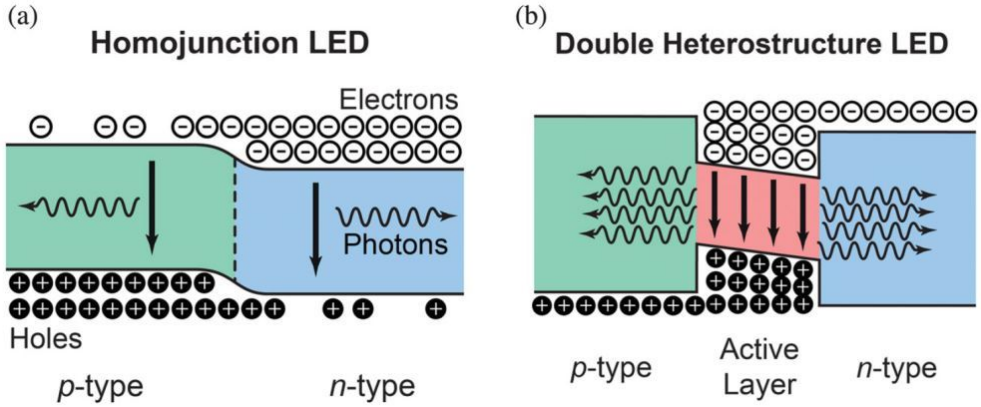



FIGURE 12 – Représentation schématique des électrons et trous (a) dans une homostructure et (b) dans une hétérostructure. Schémas issus de [8].

Dans cette zone active, les électrons et trous sont piégés, d'où le nom de puits quantique. Les fonctions d'onde de l'électron $\Psi_e$ et du trou $\Psi_h$ ont ainsi un taux de recouvrement important (voir figure 13) et favorisent de cette manière les recombinaisons radiatives. Le taux d'émission spontanée de photons de cette LED à hétérostructure est beaucoup plus élevé que celui d'une simple LED à homojonction.

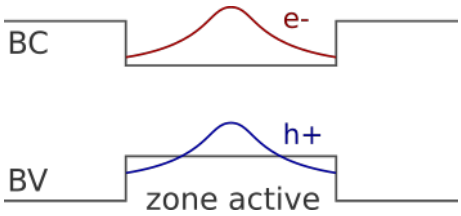



FIGURE 13 – Représentation schématique des fonctions d'onde des électrons (en rouge) et des trous (en bleu) dans la zone active d'un puits quantique.

Dans le cas des LEDs à base de GaN, l'alliage InGaN constitue le puits quantique. Ces deux matériaux présentent des désaccords de paramètres de maille : pour une concentration d'indium de 15% (émission de la LED dans le bleu [26]), le désaccord de maille (parallèle au plan) entre la couche d'InGaN et de GaN est de 1.5%. Pour accéder à des longueurs d'onde d'émission verte ou rouge, il est nécessaire d'incorporer plus de 25% d'indium dans le puits quantique [26]. Il est aujourd'hui bien connu que l'efficacité des LEDs nitrures chute drastiquement du bleu au rouge. Cette chute est connue sous le nom de *green gap* [11] (voir figure 6). Plusieurs raisons peuvent expliquer cette perte d'efficacité :

— Les alliages InGaN riches en indium ont une mauvaise qualité cristalline qui se répercute sur l'efficacité de la LED. L'incorporation d'indium dans le GaN est en effet difficile car il y a une faible miscibilité [27]. Ceci est dû d'une part à la différence de taille entre les atomes de gallium (rayon covalent de 126 pm) et d'indium (rayon covalent de 144 pm) et à la faible énergie de liaison entre l'indium et l'azote. D'autre part, l'intégration d'indium fait apparaître des défauts ponctuels et structuraux (inhomogénéité de composition, formation de clusters) [28, 29].

— L'absence de centre de symétrie dans les mailles de type wurtzite fait apparaître dans ces matériaux une polarisation spontanée ainsi qu'une polarisation piézoélectrique sous l'effet d'une contrainte [30]. Le champ électrique issu de cette polarisation modifie la forme des bandes d'énergie dans

le puits et les fonctions d'onde des électrons et des trous se décalent, voir figure 14 à gauche. Leur recouvrement est plus faible et le taux de recombinaisons radiatives diminue.
Ce même champ électrique est également à l'origine d'un décalage de la longueur d'onde d'émission du puits quantique. Ce phénomène est qualifié d'effet Stark confiné quantique (QCSE, *quantum confined Stark effect* [31]). Il représente la limitation la plus importante des LEDs polaires émettant dans le vert et dans le rouge, car c'est en augmentant la teneur en indium que les contraintes et le champ électrique interne s'amplifient.

Une des solutions pour dépasser ce *green gap* est donc de réduire l'effet piézoélectrique dans le puits (et donc améliorer le taux de recouvrement) en utilisant la croissance sur des plans non-polaires ou semi-polaires [30]. Ceci pourrait atténuer l'effet Stark et augmenter à nouveau le recouvrement des fonctions d'onde des électrons et des trous (figure 14). Les substrats potentiels manquent cependant à la réalisation de tels dispositifs car ils sont à ce jour trop chers et de mauvaise qualité [30, 32]. Ainsi, la plupart des LEDs GaN/InGaN sont aujourd'hui fabriquées selon le plan polaire *c* {0001} [33] et représentent à ce jour la technologie la plus avancée des LEDs émettant dans le bleu et vert.

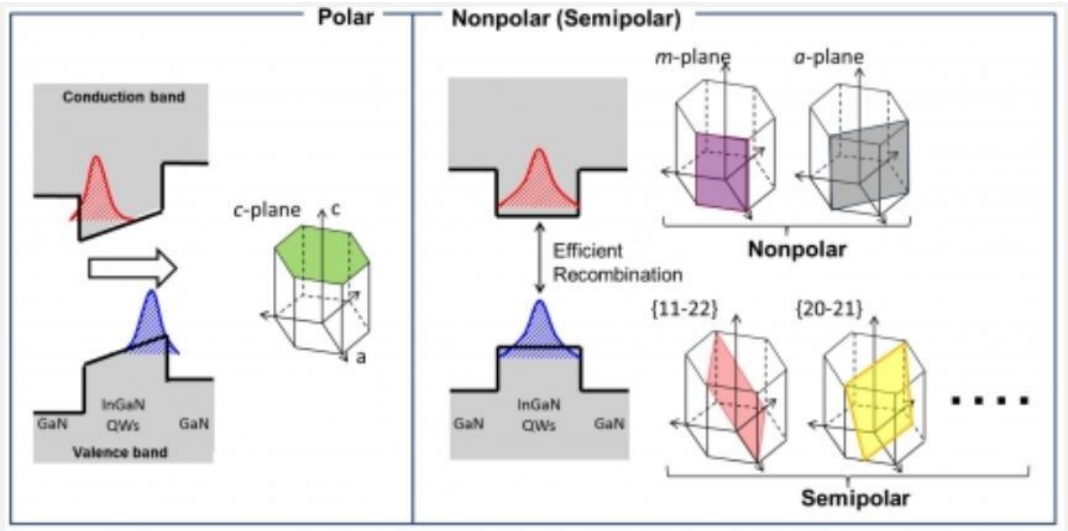



FIGURE 14 – Représentation schématique des bandes d'énergie d'un puits quantique élaboré sur plan polaire (à gauche) et sur plan non-polaire ou semi-polaire (à droite). $\Psi_e$ et $\Psi_h$ se recouvrent mieux dans la configuration non-polaire ou semi-polaire, la recombinaison radiative est favorisée. Schéma issu de [33].

Des recherches portent également sur l'élaboration de LEDs nanostructurées. On peut par exemple citer l'étude d'une élaboration de LED en architecture 3D (voir figure 15). Un telle élaboration sous forme de colonnes permet non seulement de croître les puits quantiques selon des directions non-polaires ou semi-polaires mais également d'augmenter considérablement la surface active.

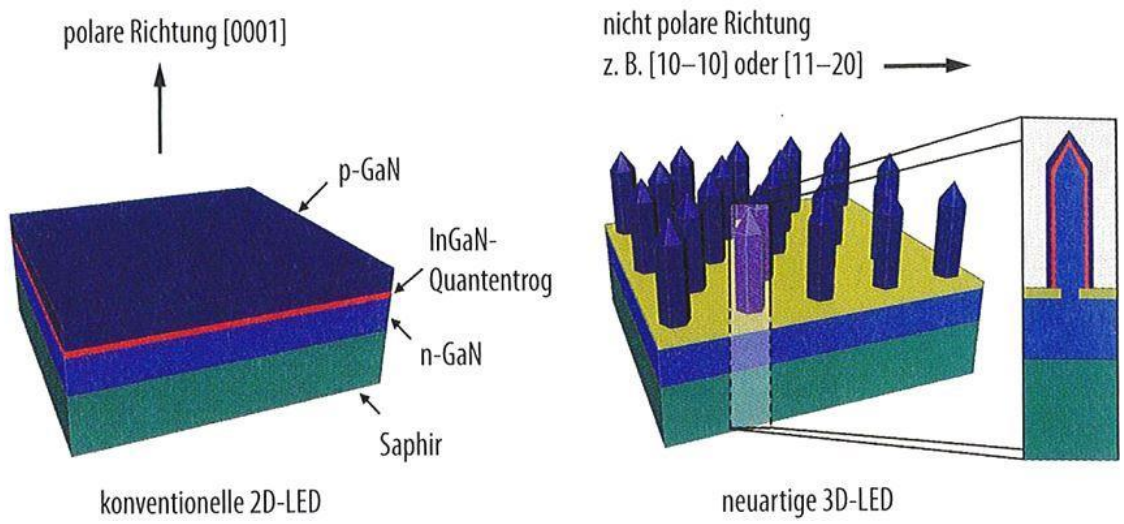



FIGURE 15 – Représentation schématique d'une LED 2D classique et d'une LED 3D. Schémas issus de [34].

Une approche différente est de travailler sur la structure interne du puits quantique, on parle d'ingénierie des puits quantiques. Elle vise à améliorer le taux de recouvrement des fonctions d'onde des électrons et des trous, permettant ainsi l'augmentation de l'émission spontanée du dispositif. L'insertion de nouveaux matériaux dans l'hétérostructure est une des voies possibles.

Le dopage du $ZnGeN_2$ et du $ZnSnN_2$ n'étant pas encore maîtrisé à ce jour, il n'est pas possible d'élaborer des jonctions *p-n* avec ces matériaux. Des études théoriques sont cependant proposées à ce jour pour intégrer ces matériaux (non-dopés) dans des structures existantes, comme par exemple dans les zones actives de LEDs nitrures à base de puits quantiques GaN/InGaN.

Dès 1998, alors que très peu d'études concernant le $ZnGeN_2$ étaient publiées, *Van de Walle* [35] déposa un brevet (US006121639A) sur des dispositifs optoélectroniques émettant dans le bleu ou bleu-vert à base d'une hétérostructure de GaN-$ZnGeN_2$-GaN [35]. *Van de Walle* considérait alors une double hétérostructure GaN-$ZnGeN_2$-GaN de type I (voir figure 16). Or, il a été démontré en 2013 par *Punya et al.* [36, 37] que cette hétérostructure est de type II, comme l'indiquent les calculs d'alignements de bande entre le GaN, le $ZnGeN_2$ et le $ZnSnN_2$ (voir figure 17).

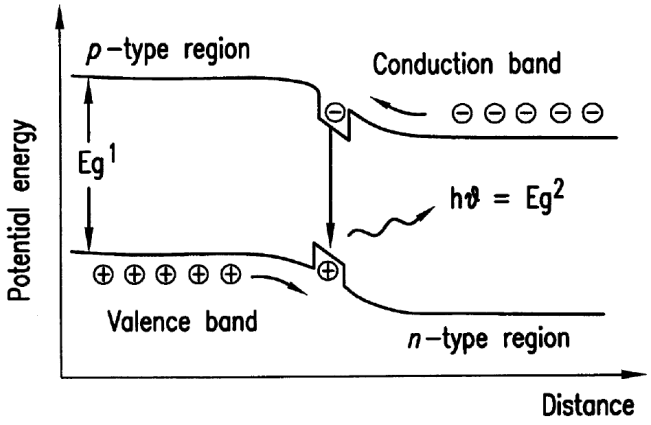



FIGURE 16 – Schéma de bandes de l'hétérostructure GaN-$ZnGeN_2$-GaN supposée de type I présentée dans le brevet n° US006121639A (Schéma extrait de [35], allégé pour une meilleure lisibilité).

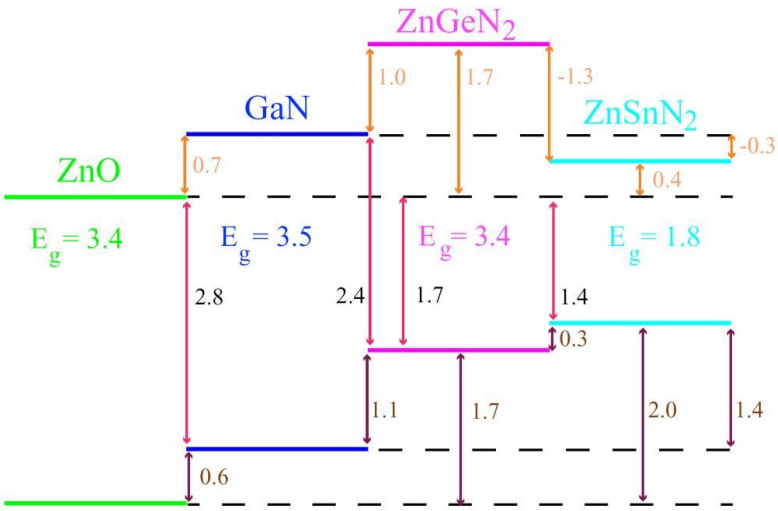



FIGURE 17 – Alignement de bande calculé pour les semi-conducteurs ZnO, GaN, $ZnGeN_2$ et $ZnSnN_2$ (extrait de [37]).

De nombreuses études théoriques et simulations concernant le $ZnGeN_2$ ont depuis été publiées [17, 20, 36, 38–54] et indiquent que ce matériau présente du potentiel pour le photovoltaïque [36], mais est particulièrement prometteur dans la recherche d'optimisation de l'efficacité de LEDs émettant dans le vert [52, 53]. En effet, puisqu'il possède des paramètres cristallins et une bande interdite très proches du GaN, c'est un candidat idéal pour son intégration dans des structures à puits quantique de type GaN/InGaN conventionnelles. Un tel exemple se trouve en figure 18.

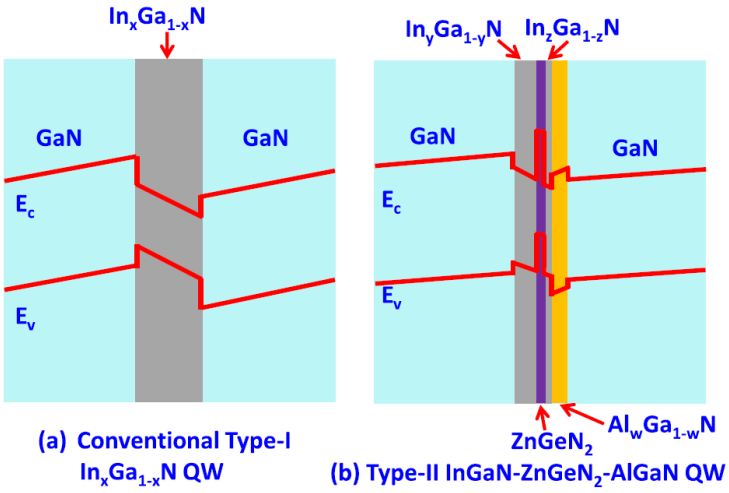



FIGURE 18 – Représentation schématique d'une structure à puits quantique conventionnelle GaN-InGaN-GaN (a) et d'une structure GaN-InGaN-$ZnGeN_2$-InGaN-AlGaN-GaN (b). La couche d'AlGaN sert à compenser les contraintes. Schéma issu de [53].

## 1.3 Nouvelles architectures incluant du $ZnGeN_2$

L'effet de l'intégration de $ZnGeN_2$ dans une structure GaN/InGaN telle qu'elle est représentée en figure 18 va maintenant être analysé. *Han et al.* [53] présentent dans les figures 19(a) et 20(a) deux exemples de puits quantiques conventionnels de type I (où la couche de $In_xGa_{1-x}N$ est située entre deux couches de GaN) pour des longueurs d'onde d'émission de $\lambda$ = 485 nm et $\lambda$ = 530 nm (émission bleue et verte). Les figures 19(b) et 20(b) représentent les structures de type II contenant du $ZnGeN_2$ correspondant aux mêmes longueurs d'onde d'émission.

Nous remarquons tout d'abord que l'insertion de la couche de $ZnGeN_2$ permet de localiser fortement la fonction d'onde des trous sur cette dernière. La comparaison des caractéristiques théoriques de ce puits avec un puits classique d'InGaN émettant à la même longueur d'onde montre une nette amélioration du taux de recouvrement $\Gamma$ des fonctions d'onde des électrons ($\Psi_{e1}$) et des trous ($\Psi_{hh1}$), ce qui signifie une augmentation des recombinaisons radiatives et donc une efficacité d'émission plus élevée. Nous remarquons ensuite que, pour les puits classiques, il est nécessaire d'introduire plus d'indium dans l'InGaN (de 19% à 23%) pour décaler la longueur d'onde d'émission de 485 nm à 530 nm alors que les puits de type II InGaN/$ZnGeN_2$ permettent d'atteindre une émission verte avec seulement 10% d'indium. Cette caractéristique est très intéressante car la qualité cristalline des couches d'InGaN à faible concentration d'indium (< 20%) est très bien maîtrisée.

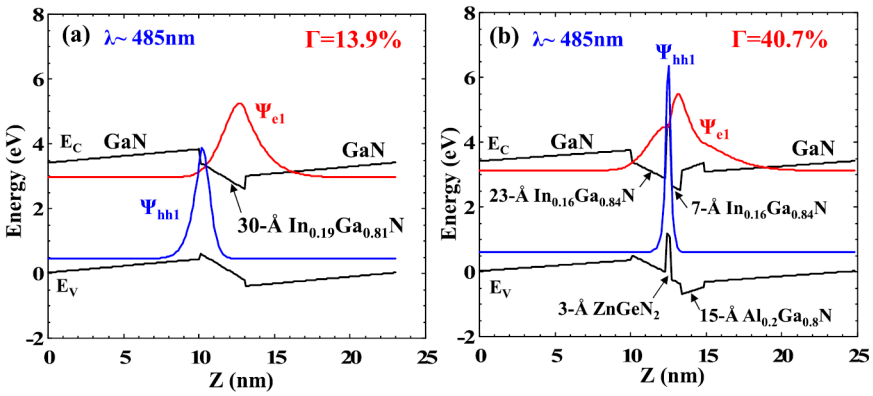



FIGURE 19 – Diagrammes de bandes et fonctions d'onde des électrons ($\Psi_{e1}$) et des trous ($\Psi_{hh1}$) d'un (a) puits quantique standard d'$In_{0.19}Ga_{0.81}N$ et (b) d'un puits de type II $In_{0.16}Ga_{0.84}N$/$ZnGeN_2$. Ces structures émettent toutes les deux à $\lambda$ = 485 nm (émission bleue) mais le recouvrement des fonctions d'onde est de $\Gamma$ = 13.9% pour la structure GaN/InGaN conventionnelle, et de $\Gamma$ = 40.7% pour la structure avec le $ZnGeN_2$. Graphes issus de [53].

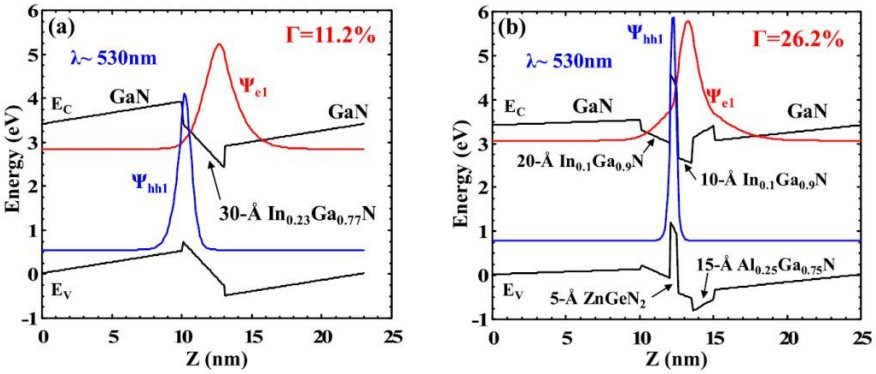



FIGURE 20 – Diagrammes de bandes et fonctions d'onde des électrons ($\Psi_{e1}$) et des trous ($\Psi_{hh1}$) d'un (a) puits quantique standard d'$In_{0.23}Ga_{0.77}N$ et (b) d'un puits de type II $In_{0.1}Ga_{0.9}N/ZnGeN_2$. Ces structures émettent toutes les deux à $\lambda$ = 530 nm (émission verte) mais le recouvrement des fonctions d'onde est de $\Gamma$ = 11.2% pour la structure GaN/InGaN conventionnelle, et de $\Gamma$ = 26.2% pour la structure avec le $ZnGeN_2$. Graphes issus de [53].

L'étude de *Han et al.* modélise cependant uniquement les caractéristiques optiques de ces structures LED (longueur d'onde d'émission, taux de recouvrement des fonctions d'onde, taux de recombinaisons spontanées...) et une étude complémentaire est donc menée en interne afin d'aller plus loin et de modéliser également les propriétés électriques et les performances de ces LEDs [12, 13]. Les comportements optiques et électriques d'une LED y sont étudiés, en fonction de l'épaisseur $\Delta$ et la position $X$ de la couche de $ZnGeN_2$ à l'intérieur du puits GaN/InGaN (voir figure 21).

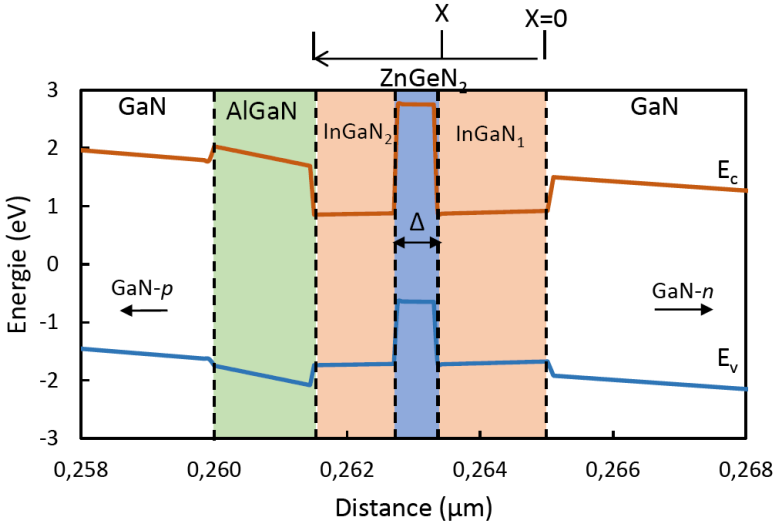



FIGURE 21 – Schéma de la structure LED simulée avec pour zone active un puits quantique de type II $InGaN/ZnGeN_2$. Issu de [13].

La figure 22 nous permet de constater, qu'en faisant varier l'épaisseur et la position de la couche ultra-mince de $ZnGeN_2$, il est non seulement possible de concevoir une structure qui émet dans le bleu (460 nm, ligne en pointillés bleus) et dans le vert (520 nm, ligne en pointillés verts), mais surtout également dans le rouge (650 nm, ligne en pointillés rouges). Ce résultat présente un grand intérêt car il serait possible d'obtenir les trois couleurs natives avec la même famille de matériaux. La totalité du spectre visible peut être balayée avec de l'InGaN à 16% d'indium. C'est ce qui fait tout l'intérêt du matériau $ZnGeN_2$ car il permettrait de dépasser le *green gap* tout en surmontant les problèmes liés au taux d'indium élevé évoqués précédemment.

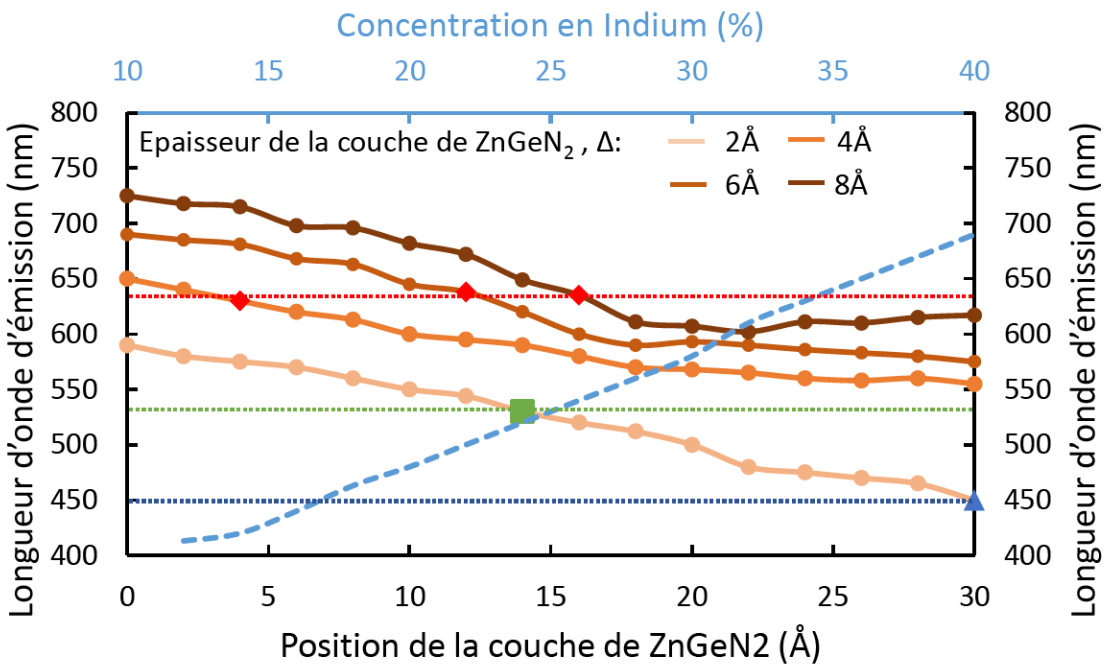



FIGURE 22 – Longueurs d'onde d'émission pour différentes positions et épaisseurs de la couche de $ZnGeN_2$. Les courbes en orange - marron indiquent les longueurs d'onde d'émission pour différentes positions de la couche $ZnGeN_2$ (axe des abscisses) et pour des épaisseurs $\Delta$ de 2, 4, 6 et 8 Å. La longueur d'onde d'émission d'une LED standard de type I en fonction de la concentration en indium est représentée par la courbe bleue (liée à l'axe des abscisses bleu). Issu de [13].

### Exemple d'une LED verte

Une LED standard à base d'InGaN doit contenir 22% d'indium pour émettre à une longueur d'onde de $\lambda \approx 530$ nm (couleur verte). L'insertion d'une couche de $ZnGeN_2$ d'épaisseur $\Delta = 2$ Å à une position $X = 14$ Å dans une structure à base de 16% d'indium permet d'également émettre à $\lambda \approx 530$ nm [13]. Un schéma d'une telle architecture est représenté en figure 23. Les fonctions d'onde des électrons ($\Psi_e$) et des trous ($\Psi_h$) ont un meilleur recouvrement dans la structure de type II.

La comparaison de l'émission spontanée entre une LED standard et une LED de type II nous indique qu'elle est bien plus élevée pour celle de type II (d'un facteur 3.5 environ), voir figure 24. Le calcul de la densité de courant en fonction de la tension nous permet de constater que la tension de seuil est semblable ($\approx 3$ eV) pour les deux LEDs considérées, voir figure 25(a). La puissance lumineuse est plus élevée pour la LED de type II quelle que soit la densité de courant, voir figure 25(b). Par exemple à 200 A/cm$^2$, elle est plus de 4 fois supérieure.

Ces résultats nous montrent qu'il serait possible de concevoir une LED contenant seulement 16% d'indium et émettant dans le vert avec une meilleure efficacité que les LEDs standard de type I.

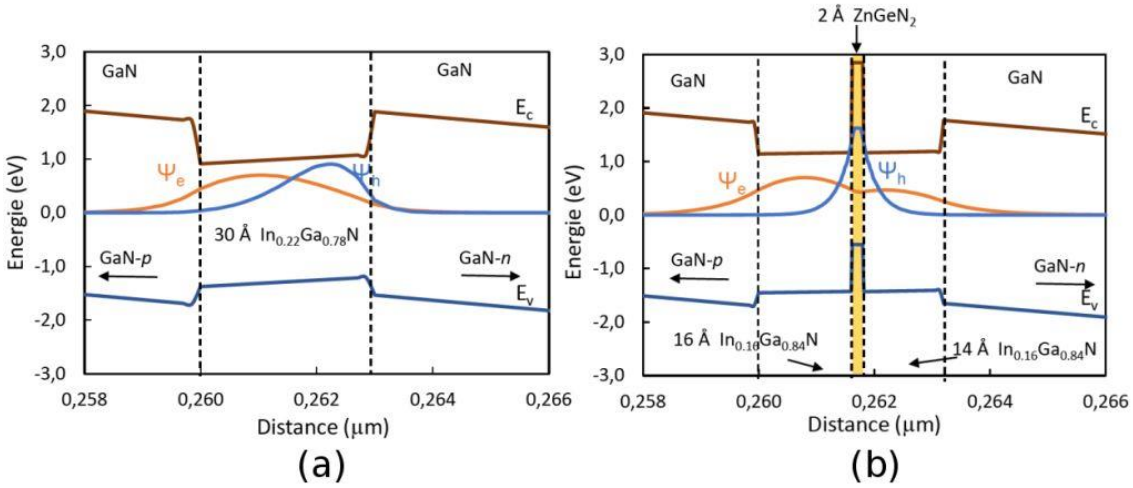



FIGURE 23 – Diagramme de bandes et fonctions d'onde des électrons et des trous dans une LED standard (a) et de type II (b) émettant à 530 nm. Issu de [13].

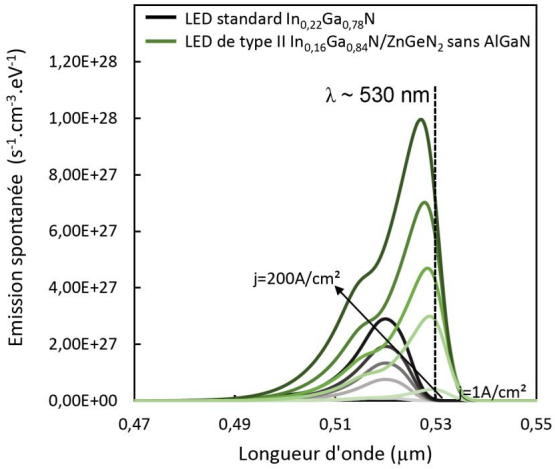
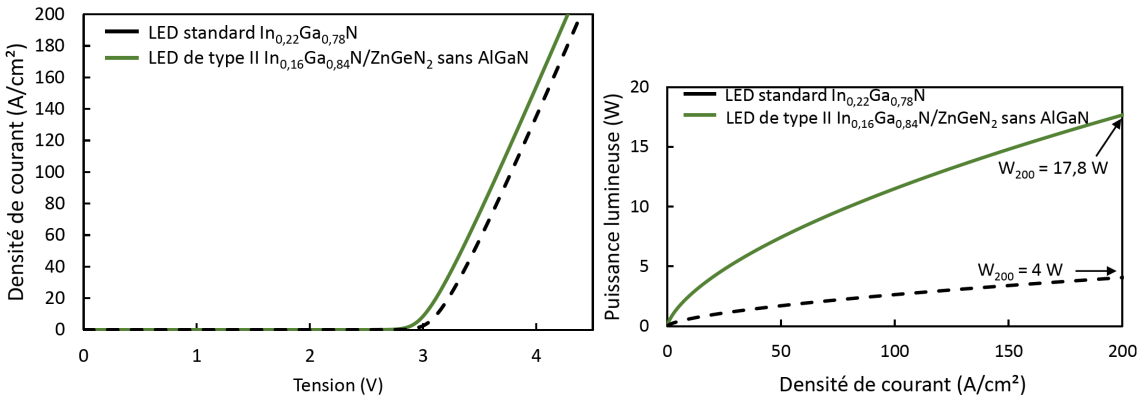



FIGURE 24 – Émissions spontanées pour une LED verte standard (en gris) et une LED de type II (en vert). Issu de [13].




(a) (b)

FIGURE 25 – Densités de courant (a) et puissances lumineuses (b) pour une LED verte standard (en pointillés noirs) et une LED de type II (en vert). Issu de [13].

### Exemple de LEDs rouges

Trois configurations permettent d'obtenir de l'émission à $\lambda \approx 630$ nm (lumière rouge) avec une architecture de type II et 16% d'indium, à savoir une première configuration constituée d'une couche de $ZnGeN_2$ de $\Delta = 4$ Å d'épaisseur à une position $X = 4$ Å dans le puits quantique d'$In_{0.16}Ga_{0.84}N$, une deuxième configuration constituée d'une couche de $ZnGeN_2$ de $\Delta = 6$ Å d'épaisseur à une position de $X = 12$ Å et une troisième configuration constituée d'une couche de $ZnGeN_2$ de $\Delta = 8$ Å d'épaisseur et à une position de $X = 16$ Å [13]. La figure 26(a) représente les émissions spontanées calculées pour ces trois configurations et la figure 26(b) leurs puissances lumineuses. La troisième configuration a la puissance lumineuse la plus élevée, ce qui est en accord avec les valeurs du recouvrement des fonctions d'onde des électrons et des trous qui sont calculées à $\Gamma = 5\%$ pour la première configuration, $\Gamma = 10\%$ pour la deuxième configuration et $\Gamma = 14\%$ pour la troisième configuration. C'est cette dernière configuration qui présente les comportements électro-optiques les plus intéressants avec une efficacité quantique externe calculée de plus de 50% [13]. Cette caractéristique est à comparer à l'état de l'art des LEDs rouges à base d'InGaN où *Hwang et al.* rapportent une efficacité quantique mesurée maximale de 2.9% pour $\lambda = 629$ nm [55].

Ces résultats témoignent de la possibilité de concevoir également une LED de type II avec seulement 16% d'indium émettant jusque dans le rouge.

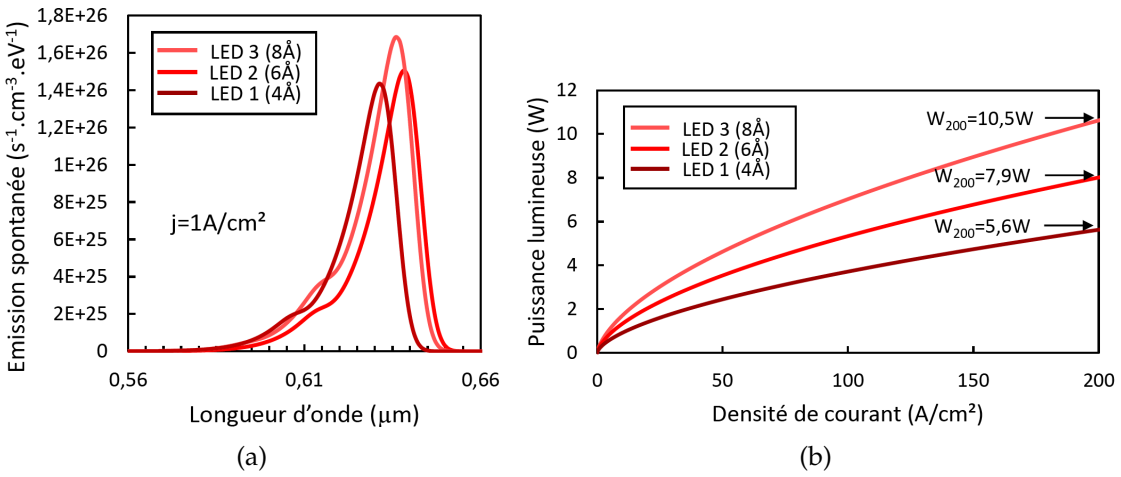



FIGURE 26 – Émissions spontanées (a) et puissances lumineuses (b) des trois LEDs rouges présentées. Issu de [13].

### Intégration d'étain

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 1.1 (figure 9), les alliages permettent de modifier la bande interdite ainsi que le paramètre de maille du semiconducteur. Une étude supplémentaire a donc été menée [13] afin d'étudier les caractéristiques théoriques d'une LED de type II à base de $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ qui est un alliage de la famille des nitrures Zn-IV-$N_2$. Dans le cas de la modélisation proposée, une couche de $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ de 6 Å est insérée dans un puits d'InGaN à 16% d'indium (figure 27).

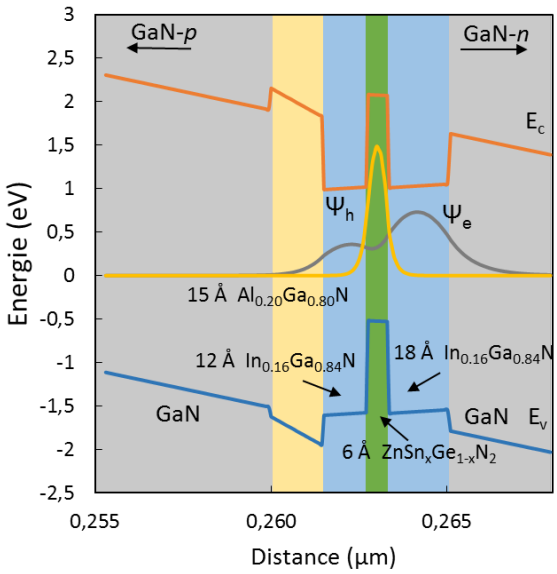



FIGURE 27 – Intégration de $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ (en vert) dans une structure GaN/InGaN. Source : *communication interne*.

Les longueurs d'onde d'émission simulées d'un tel dispositif sont représentées en figure 28, en fonction de la composition $x$ de l'alliage $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$. La longueur d'onde d'émission passe de 590 nm pour $x = 0$ ($ZnGeN_2$) à 800 nm pour $x = 1$ ($ZnSnN_2$). Il serait ainsi potentiellement possible d'émettre jusqu'au proche infrarouge avec une structure LED contenant seulement 16% d'indium.

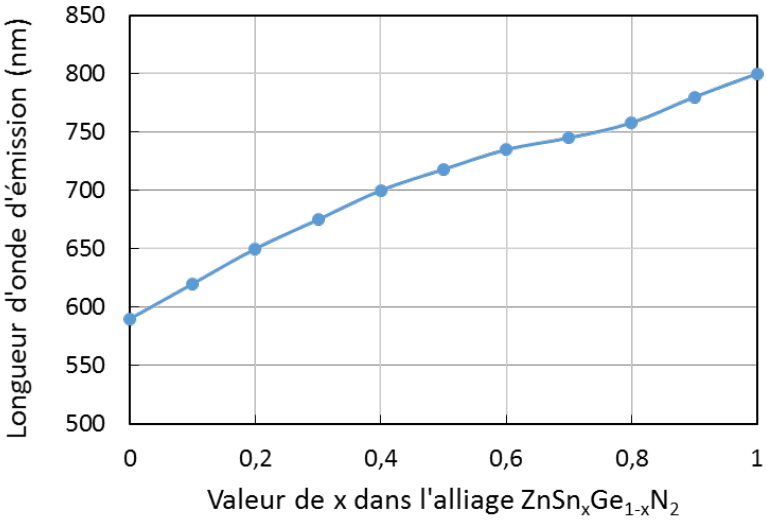



FIGURE 28 – Longueurs d'onde d'émission d'une LED de type II contenant du $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ telle que présentée en figure 27. Source : *communication interne*.

Ces calculs permettent de définir des architectures LED à base de puits quantiques d'$In_{0.16}Ga_{0.84}N$ émettant dans le bleu, le vert et surtout le rouge grâce à l'intégration de $ZnGeN_2$ et de $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ dans ces puits d'InGaN. Comme nous l'avons vu dans l'introduction, ceci représenterait une grande avancée technologique pour les applications telles que l'éclairage et les écrans d'affichage.

Puisque le $ZnGeN_2$ présente un grand intérêt pour les applications nommées ci-dessus, il est à présent important d'étudier les propriétés de ce matériau au moyen de son étude expérimentale, de manière à envisager la réalisation des structures que nous venons de décrire. Dans la partie suivante nous établirons tout d'abord l'état de l'art en ce qui concerne l'élaboration de ce matériau, et ce qui en est connu (propriétés et caractéristiques mesurées et publiées à ce jour).

## 1.4 $ZnGeN_2$ dans la littérature

Cette partie est destinée à fournir un aperçu des publications connues traitant de la synthèse de $ZnGeN_2$ et de ses caractéristiques mesurées.

### 1.4.1 Méthodes de synthèse

La première synthèse publiée de $ZnGeN_2$ date de 1970 par *Maunaye et al.* [56]. Elle est issue des réactions chimiques suivantes :
soit

$$2\mathrm{Zn} + \mathrm{Ge_3N_4} \longrightarrow 2\mathrm{ZnGeN_2} + \mathrm{Ge}$$

à 750°C (le $Ge_3N_4$ provenant de la nitruration du corps simple),
soit

$$3\mathrm{Zn_2GeO_4} + 8\mathrm{NH_3} \longrightarrow 3\mathrm{ZnGeN_2} + \mathrm{N_2} + 3\mathrm{Zn} + 12\mathrm{H_2O}$$

entre 800°C et 810°C (il y a alors évaporation des composés $N_2$, Zn et $H_2O$). À une température de réaction inférieure à 800°C se forme un oxynitrure, et au-delà de 810°C se forme simultanément du $Ge_3N_4$. Le résultat de ces réactions est un « produit jaunâtre » et les réactivités chimiques de ce composé sont étudiées sous différentes conditions.

*Wintenberger et al.* [57] effectuent une analyse cristalline du matériau ainsi obtenu par diffraction neutronique et mettent en évidence la surstructure orthorhombique du matériau qui s'apparente à une maille monoclinique aux rayons X.

*Larson et al.* [14] rapportent en 1974 la croissance de couches minces de $ZnGeN_2$ par croissance en phase vapeur, où un flux d'un mélange de HCl et $N_2$ passe de manière successive au-dessus de zinc chauffé à $\approx$ 550°C puis de germanium chauffé à $\approx$ 950°C. La vapeur résultante est ajoutée à un mélange de $NH_3$ et $N_2$ dans l'enceinte de réaction où le produit est déposé sur un substrat de saphir maintenu à 850°C. Les films ainsi obtenus sont jaunes et polycristallins, d'environ 1 à 2 µm d'épaisseur avec des tailles de cristallites de l'ordre de 0.1 à 0.5 µm. L'étude structurale indique une structure wurtzite qui est comparée à la structure monoclinique de *Maunaye et al.* [56]. Ils étudient le comportement électrique et les propriétés optiques du $ZnGeN_2$ et trouvent une bande interdite de 2.67 eV. La publication se termine sur le constat que les similarités entre le $ZnGeN_2$ et le GaN

sont tout à fait dignes d'intérêt, en particulier au niveau de la structure cristalline et de la densité de porteurs de charge.

Ce n'est qu'en 1992 qu'*Endo et al.* [58] synthétisent à nouveau le matériau $ZnGeN_2$. Une synthèse à haute pression est mise en place : du $Zn_3N_2$ et du $Ge_3N_4$ sont mélangés de manière à ce que le ratio Zn/Ge soit de 1 et sont introduits dans une capsule de h-BN. Successivement, une pression de 4.0 à 6.5 GPa est appliquée, à des températures allant de 1000°C à 1600°C pendant 1 à 3 heures. Cette méthode fournit un échantillon opaque et noir, de structure cristalline orthorhombique. L'étude du comportement de sa résistivité électrique indique qu'il est semi-conducteur.

En 1999, *Kikkawa et al.* [59] élaborent des couches minces de $ZnGeN_2$ par pulvérisation cathodique en radiofréquence. Le gaz utilisé pour la pulvérisation est de l'azote et les substrats utilisés sont du verre ou du silicium. Avant de croître le ternaire, une étude sur les binaires est menée. La croissance de $Zn_3N_2$ résulte en une couche mince noire après une pulvérisation à 0.5 - 1.3 Pa, et la croissance de $Ge_3N_4$ donne un film jaune pâle isolant après une pulvérisation à 1.3 Pa.

La croissance du ternaire est réalisée à une pression de 1.3 Pa et le ratio Zn/Ge est contrôlé à l'aide de pastilles de germanium posées sur la cible de zinc. Cette méthode fournit un film jaune pâle verdâtre de structure cristalline hexagonale. Des mesures d'absorption optique indiquent une bande interdite de 3.1 eV.

En 1999, *Zhu et al.* [60] travaillent sur la croissance épitaxiale par MOCVD et la caractérisation structurale de $ZnGeN_2$. L'élaboration se fait à des températures comprises entre 650°C et 800°C sur des substrats en saphir et en SiC, avec une fine couche buffer de GaN servant de couche de nucléation pour permettre un dépôt épitaxial. Les précurseurs sont du germane ($GeH_4$), du disilane ($Si_2H_6$), de l'ammoniac ($NH_3$) et du tétraethyl de zinc (TEZ : $(CH_3CH_2)_2Zn$). Les couches minces ainsi obtenues sont d'une épaisseur de 0.6 à 1.0 µm, miroitantes et lisses. Le matériau est épitaxié, monocristallin et présente une structure cristalline hexagonale de type wurtzite.

En 2000, *Osinsky et al.* [61] exploitent les couches minces de $ZnGe_xSi_{1-x}N_2$, avec $x$ allant de 0 à 1, élaborées par MOCVD à basse pression de la même manière que *Zhu et al.* [60] dans une étude visant l'intégration du matériau dans des hétérojonctions. Des analyses de diffraction de rayons X indiquent une structure orthorhombique et la transmittance optique indique une bande interdite de 3.2 eV.

Par la suite, *Pearton et al.* [62] travaillent sur ce matériau et analysent les propriétés magnétiques de $ZnGeSiN_2$ implanté au manganèse. *Muth et al.* [63] rapportent l'étude des propriétés optiques de films minces de $ZnGe_xSi_{1-x}N_2$ toujours élaborés de la même manière en MOCVD. La croissance des films épitaxiés se fait sur 50 nm de GaN sur substrat saphir. Les dépôts sont d'une épaisseur d'environ 1 µm, transparents dans le visible et d'une morphologie lisse. La bande interdite est de 3.16 eV.

En 2001, *Viennois et al.* [64] produisent du $ZnGeN_2$ en effectuant les réactions chimiques suivantes :

$$GeO_2 + 2ZnO \longrightarrow Zn_2GeO_4$$

à 1200°C, pour ensuite soumettre le $Zn_2GeO_4$ à un flux de $NH_3$ de 5 l/h pendant 12 heures à 810°C, formant ainsi du $ZnGeN_2$ pur. Des échantillons monophasés orthorhombiques sont obtenus. Des mesures en réflectance indiquent une forte absorption de la lumière autour de 3 eV, le spectre de photoluminescence est reporté comme étant semblable à celui du GaN de l'époque.

*Misaki et al.* [65–67] rapportent dans plusieurs publications de 2002 à 2004 la croissance de couches minces monocristallines sur saphir par RPE-MOVPE (*remote-plasma enhanced metalorganic vapour phase epitaxy*). Les sources sont du diéthyl de zinc ($(C_2H_5)_2Zn$) et du monométhyl de germane ($(CH_3)GeH_3$), dans un gaz porteur d'azote excité par une radiation micro-ondes de 2.45 GHz à des températures comprises entre 500°C et 775°C. La vitesse de croissance de ce procédé étant de 100 nm/h, la couche mince atteint une épaisseur de 200 nm après 120 min de dépôt. La structure cristalline est orthorhombique et des mesures optiques indiquent une bande interdite directe comprise entre 3.0 et 3.3 eV. En relation avec les mesures en photoluminescence en température, la bande interdite est estimée à 3.3 eV.

Le groupe de *Kathleen Kash* travaille depuis 2008 sur la synthèse de $ZnGeN_2$ par croissance en phase vapeur sous flux d'ammoniac (*Du et al.* [68], *Peshek at al.* [69, 70], *Dyck et al.* [71], *Blanton et al.* [72–74]). Le matériau se dépose sur les parois du réacteur. On obtient par cette méthode des aiguilles monocristallines de quelques dizaines de micromètres de long et quelques micromètres de large accompagnées de plaquettes polycristallines. Le spectre de photoluminescence à 4 K présente une "bande jaune" autour de 2.6 eV et un pic à 3.4 eV. L'effet de la température de croissance sur l'ordre du sous-réseau est étudié. Une augmen-

tation de la température entraîne un sous-réseau plus ordonné en observant la transformation de la maille hexagonale en maille orthorhombique. Une étude expérimentale et théorique est menée sur la spectroscopie Raman, avec modélisation des modes de vibration et calcul de la densité d'états du matériau.

*Zhang et al.* [75] synthétisent en 2010 du $ZnGeN_2$ et du $ZnGeN_2$:$Mn^{2+}$ par réaction de réduction/nitruration en phase gazeuse en mélangeant du $GeO_2$ et du ZnO (ainsi que du $MnCO_3$ pour le matériau dopé) dans un creuset et en le chauffant à 880°C pendant 13 heures sous un flux d'ammoniac. La structure cristalline de la poudre ainsi obtenue est orthorhombique. Des mesures en réflexion diffuse indiquent que l'absorption de bord de bande est à 3.3 eV. Le $ZnGeN_2$ présente une émission orange jaunâtre en cathodoluminescence, le $ZnGeN_2$:$Mn^{2+}$ une émission orange rougeâtre.

*Shang et al.* [76] synthétisent également du $ZnGeN_2$ et du $ZnGeN_2$:$Mn^{2+}$, par ammonolyse hydrothermale. Les substances

$$\mathrm{GeO_2} + \mathrm{Zn(CH_3COO)_2} \cdot \mathrm{H_2O}$$

fournissent le produit hydrothermal $Zn_2GeO_4$, qui est ensuite chauffé dans un creuset à une température de 800°C à 900°C sous flux d'ammoniac (étape ammonolyse). La structure cristalline est orthorhombique, des mesures en réflexion indiquent une bande interdite estimée à 3.5 eV. La poudre de $ZnGeN_2$ est grise, et apparaît jaune sous illumination UV à 300 nm (orange pour le $ZnGeN_2$:$Mn^{2+}$). Le $ZnGeN_2$ présente un pic d'émission à 595 nm en photoluminescence.

En 2017, *Häusler et al.* [77] élaborent du $ZnGeN_2$ par synthèse ammonothermale. Pour cela, du germanium broyé, du zinc et du $KN_3$ sont introduits dans un autoclave purgé à l'argon et refroidi à 198 K. De l'ammoniac est condensé dans l'enceinte puis celle-ci est chauffée à 570 K pendant 15 heures puis à 870 K pendant 75 heures, sous une pression maintenue entre 150 MPa et 230 MPa. Après refroidissement, tous les produits de la réaction sont rincés à l'eau et à l'HCl de manière à enlever les résidus de minéralisants et d'intermédiaires. De la poudre jaune clair cristallisée est obtenue et le matériau présente une structure cristalline orthorhombique. Des mesures en réflexion diffuse fournissent une bande interdite de 3.2 eV.

Le groupe de *Harry Atwater* travaille à ce jour sur l'élaboration de films minces de $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ en copulvérisation cathodique radiofréquence (*Coronel et al.* [4, 78], *Narang et al.* [24], *Shing et al.* [79, 80]). Le gaz de pulvérisation est un mélange d'argon et d'azote, avec un rapport $Ar/N_2$ de 1:3. Le substrat est en saphir et est maintenu à la température de 270°C. Les puissances appliquées aux cibles de zinc, étain et germanium sont de 44 W, 74 W et 104 W respectivement. Ils ont élaboré des quaternaires de compositions variables. *Shing et al.* [79, 80] complètent l'étude de ce matériau avec une analyse des propriétés optiques et électriques et élaborent également le $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ par MBE [81], présentant en imagerie TEM en ultra-haute résolution (HRTEM) l'interface du $ZnSn_{0.3}Ge_{0.7}N_2$ sur le substrat GaN, voir figure 29.

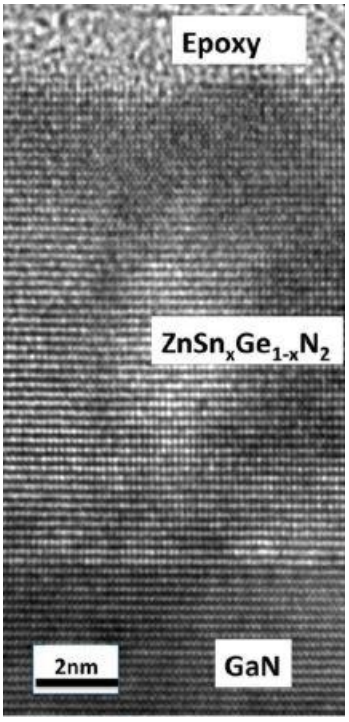



FIGURE 29 – Image HRTEM de l'épitaxie de $ZnSn_{0.3}Ge_{0.7}N_2$ obtenue par MBE sur GaN (image issue de [81]).

### 1.4.2 Récapitulatif des caractéristiques mesurées

Dans les articles précédemment cités sur les différentes méthodes d'élaboration du composé $ZnGeN_2$ nous retrouvons principalement des analyses de structure cristalline, de comportement optique ainsi que certaines mesures FTIR ou Raman pour lesquelles la synthèse est présentée ci-dessous.

#### Analyse de la structure cristalline et paramètre de maille

Comme nous l'avons vu au chapitre 1.1, la maille cristalline du $ZnGeN_2$ peut être soit orthorhombique, soit hexagonale (de type wurtzite) en fonction de l'ordre du sous-réseau formé par les atomes de zinc et de germanium. On trouve dans la littérature ces deux structures, ainsi qu'une structure monoclinique, dont l'angle $\gamma$ est de presque 120°, et qui se rapproche donc d'une maille hexagonale. L'observation d'une maille monoclinique viendrait de la différence entre les rayons atomiques du zinc et du germanium, qui entraîne une légère distorsion de la maille hexagonale en formant ainsi une maille monoclinique. Les tableaux 1 et 2 récapitulent les valeurs de paramètres de maille du cristal $ZnGeN_2$ que l'on peut trouver dans la littérature.

| publication | forme | structure | $\gamma$ | $a$ (Å) | $c$ (Å) |
|---|---|---|---|---|---|
| [82] **GaN** | | *wurtzite* | | 3.189 | 5.186 |
| [56] *Maunaye et al.* | poudre | monoclinique | 118°53′ | 3.167 | 5.194 |
| [14] *Larson et al.* | film | wurtzite | | 3.193 | 5.187 |
| [59] *Kikkawa et al.* | film | hexagonale | | 3.213 | 5.191 |
| [60] *Zhu et al.* | film | wurtzite | | 3.186 | 5.174 |
| [68] *Du et al.* | aiguille | monoclinique | 119°30′ | 3.157 | 5.137 |
| | | monoclinique | 119°30′ | 3.19 | 5.12 |
| [69] *Peshek* | aiguille | wurtzite | | 3.213 | 5.20 |
| [72] *Blanton et al.* | aiguille | wurtzite | | 3.194 | 5.196 |

TABLE 1 – Paramètres de maille référencés dans la littérature pour une maille hexagonale ou monoclinique. La première entrée pour *Du et al.* est issue d'analyses en diffraction X, la deuxième est issue d'analyses en diffraction électronique. L'échantillon de *Blanton et al.* qui figure dans ce tableau a été élaboré à 750°C.

| publication | forme | $a$ (Å) | $b$ (Å) | $c$ (Å) |
|---|---|---|---|---|
| [57] *Wintenberger et al.* | poudre | 5.454 | 6.441 | 5.194 |
| [58] *Endo et al.* | bulk | 5.4715 | 6.4580 | 5.2004 |
| [64] *Viennois et al.* | poudre | 5.454 | 6.441 | 5.124 |
| [67] *Misaki et al.* | film | 5.50 | 6.44 | 5.14 |
| [75] *Zhang et al.* | poudre | 5.4461 | 6.4355 | 5.1889 |
| [78] *Coronel et al.* | film | | | 5.24 |
| [72] *Blanton et al.* | aiguille | 5.476 | 6.441 | 5.194 |
| [76] *Shang et al.* | poudre | 5.4638 | 6.4447 | 5.1816 |
| [4] *Coronel* | film | | | 5.25 |
| [77] *Haeusler et al.* | poudre | 5.46677 | 6.44640 | 5.19080 |

TABLE 2 – Paramètres de maille référencés dans la littérature pour la maille orthorhombique. L'échantillon de *Blanton et al.* qui figure dans ce tableau a été élaboré à 840°C.

L'ordre dans le sous-réseau métallique formé par le zinc et le germanium, et par extension la structure cristalline du composé, dépend fortement de la méthode l'élaboration (voire même des conditions d'élaboration, cf. *Blanton et al.* dans les tableaux 1 et 2). Nous pouvons observer que les synthèses par voie chimique formant de la poudre sont généralement plus favorables à une cristallisation selon la maille orthorhombique que les dépôts sous forme de couches minces.

### Propriétés optiques

Le tableau 3 récapitule les bandes interdites déterminées expérimentalement dans la littérature pour le matériau $ZnGeN_2$, ainsi que la méthode utilisée. Les publications du tableau 3 étant reportées chronologiquement, nous constatons une évolution croissante progressive en fonction du temps du gap mesuré du $ZnGeN_2$ (voir également figure 30). Cette évolution pourrait s'expliquer par une amélioration des procédés d'élaboration avec le temps et une meilleure qualité cristalline du matériau synthétisé.

| publication | $E_g$ (eV) | méthode |
|---|---|---|
| [82] **GaN** | 3.39 | |
| [14] *Larson et al.* | 2.67 | absorption optique |
| [59] *Kikkawa et al.* | 3.1 | absorption optique |
| [61] *Osinsky et al.* | 3.2 | absorption optique |
| [64] *Viennois et al.* | 3.25 | photoluminescence |
| [65] *Misaki et al.* | 3.0-3.3 | absorption optique |
| | 3.3 | photoluminescence |
| [63] *Muth et al.* | 3.16 | absorption optique |
| [68] *Du et al.* | 3.4 | photoluminescence |
| [75] *Zhang et al.* | 3.3 | réflexion diffuse |
| [76] *Shang et al.* | 3.5 | réflexion diffuse |
| | 3.6 | photoluminescence |
| [4] *Coronel* | 3.1 | absorption optique |
| [77] *Häusler et al.* | 3.2 | réflexion diffuse |

TABLE 3 – Bande interdite mesurée dans la littérature.

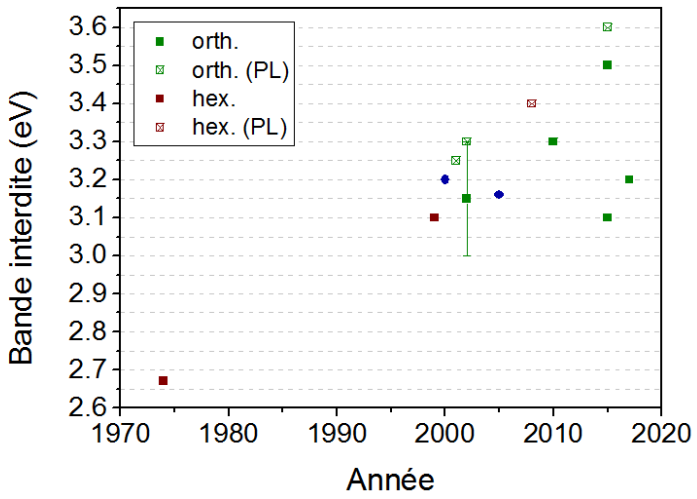



FIGURE 30 – Évolution dans le temps de la détermination de la bande interdite du $ZnGeN_2$ dans la littérature. Les données représentées correspondent à celles du tableau 3. Les symboles pleins correspondent à des mesures en spectroscopie UV-Vis, les symboles vides sont issus de mesures de photoluminescence (PL). Il n'y a pas d'informations sur la structure cristalline des échantillons associés aux points bleus.

Pour illustration, les spectres de photoluminescence qu'on peut trouver dans la littérature sont représentés sur la figure 31. Sur l'ensemble de ces spectres, nous pouvons identifier un pic autour de 3.3 eV qui correspond au bord de bande. De plus, nous observons une large composante très intense vers 2 eV. Cette allure est semblable aux spectres de photoluminescence du GaN, qui présentent un pic très marqué vers 3.3 eV ainsi qu'une large "bande jaune" autour de 2 eV qui peut être associée à des défauts de structure [83].

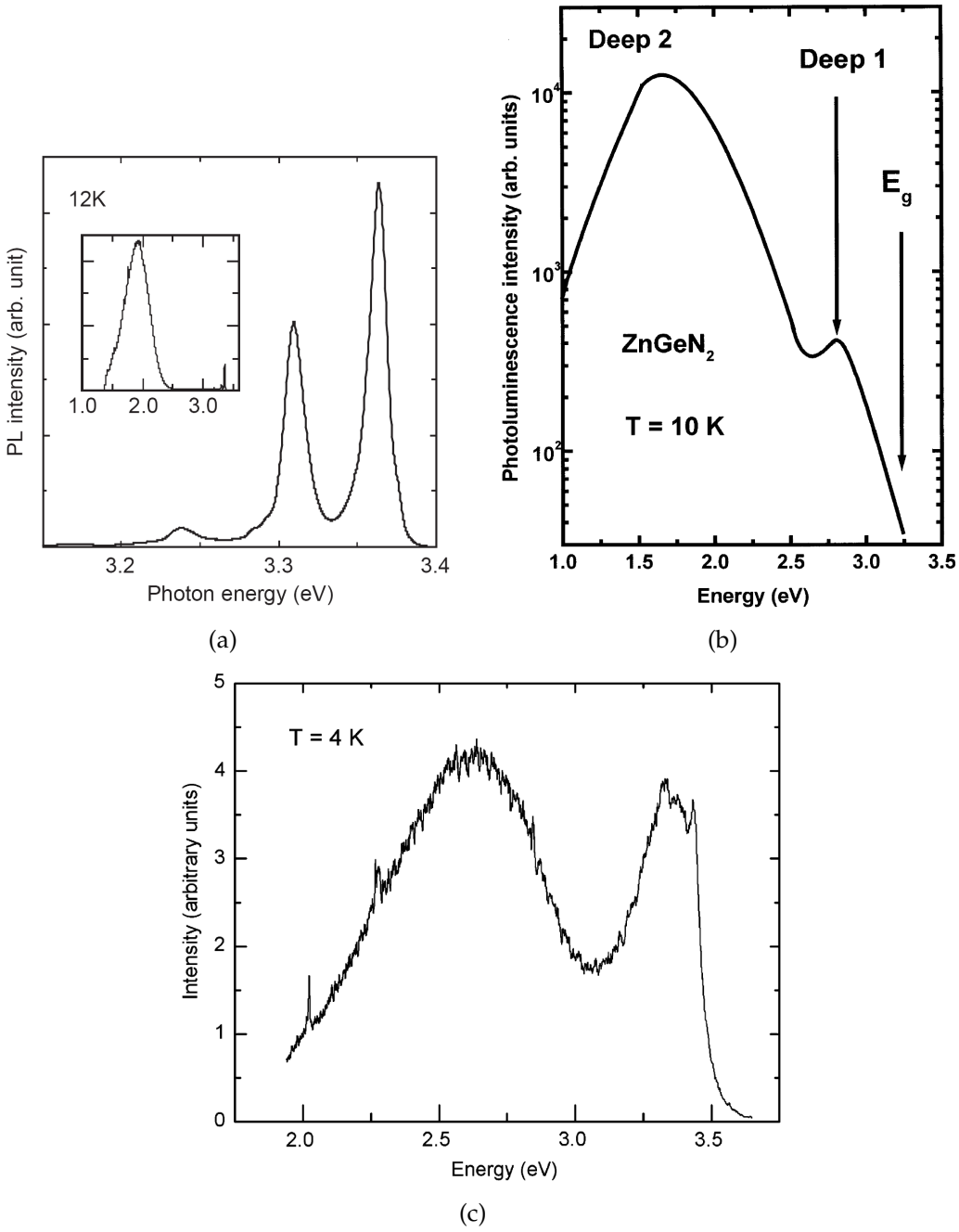



FIGURE 31 – Spectres de photoluminescence du $ZnGeN_2$ dans la littérature. (a) : *Misaki et al.* [67], (b) : *Viennois et al.* [64] et (c) : *Du et al.* [68].

### Analyse des liaisons : spectroscopies Raman et FTIR

Plusieurs études présentent des résultats en spectroscopie Raman [64, 70, 72, 73, 81], voir figures 32(a) et 32(b). Nous observons globalement 3 modes à environ 300 $cm^{-1}$, 600 $cm^{-1}$ et 800 $cm^{-1}$. Le spectre de la figure 32(a) en noir, réalisé sur une aiguille, présente un pic très intense à $\approx$ 600 $cm^{-1}$. En effet, les aiguilles sont monocristallines et peuvent répondre de manière très intense à des modes de vibration particuliers.

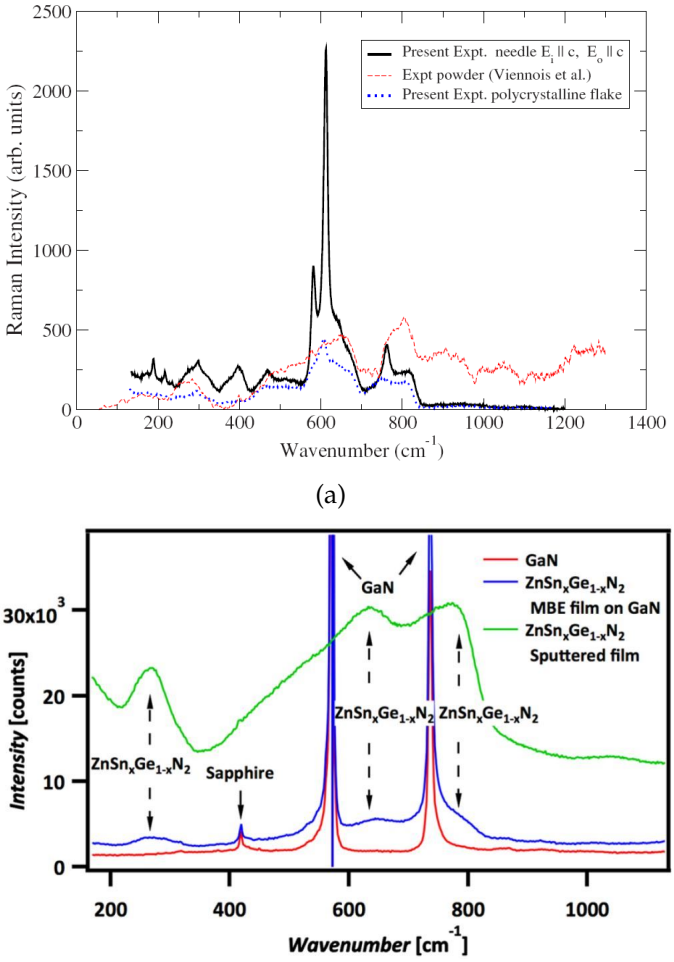



FIGURE 32 – (a) : Spectres Raman des aiguilles monocristallines de $ZnGeN_2$ (en noir) et des plaquettes polycristallines (en bleu) de *Peshek et al.* [70]. En rouge, le spectre Raman de *Viennois et al.* [64]. (b) : Comparaison du spectre Raman entre le substrat GaN (en rouge), du $ZnSn_{0.3}Ge_{0.7}N_2$ élaboré par MBE (en bleu) et élaboré par PVD (en vert) (issu de [81]).

Peu d'informations sont disponibles dans la littérature concernant le FTIR. Seuls *Shang et al.* [76] présentent un spectre expérimental (figure 33) où 3 familles de pics peuvent être observées vers 500 $cm^{-1}$, 600 $cm^{-1}$ et 750 $cm^{-1}$.

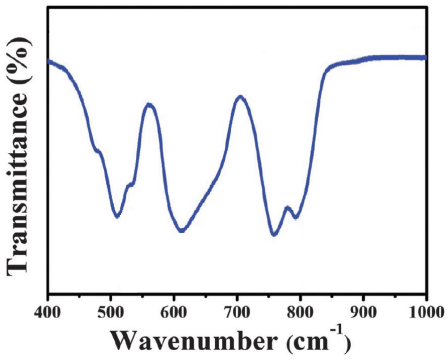



FIGURE 33 – Spectre FTIR d'une poudre de $ZnGeN_2$ (issu de [76], adapté).

## 1.5 Conclusion

Nous avons présenté dans cette partie le matériau $ZnGeN_2$ et l'intérêt qu'apportent ses similitudes avec le GaN. La conception d'architectures LED innovantes intégrant ce matériau promet une meilleure efficacité des LEDs vertes ainsi que le franchissement du *green gap* avec la réalisation de LEDs rouges à base de $GaN/ZnGeN_2$.

Nous avons également fait le point sur les synthèses expérimentales du matériau qui ont été publiées à ce jour et les caractéristiques qui en sont connues. Nous allons présenter dans la partie suivante les méthodes expérimentales mises en œuvre dans le cadre de ces travaux à l'élaboration et à la caractérisation de couches minces de $ZnGeN_2$ et de $Zn(Sn,Ge)N_2$.

# 2 Méthodes expérimentales

## 2.1 Croissance des films minces par pulvérisation cathodique

Au cours de ces travaux, les films minces sont élaborés par pulvérisation cathodique magnétron réactive sur un bâti neuf construit par *Vinci Technologies*. Cette enceinte de dépôt fait partie des équipements implantés sur le *TUBE* de l'IJL que l'on peut voir à l'arrière-plan de la figure 34. L'instrument *TUBE* (*in**T**erconnection under **U**ltra-high vacuum of cham**B**ers for **E**laboration and characterization for novel material*) de 70 mètres de long est un tube sous ultra-vide à $10^{-11}$ mbar, sur lequel sont connectés de nombreux équipements d'élaboration et de caractérisation de couches minces. Le vide à l'intérieur du *TUBE* est maintenu au moyen de pompes ioniques et est identique à celui des sas qui le connectent aux différents équipements. Ce concept permet d'élaborer des couches minces et de procéder à leurs analyses sans les exposer à l'atmosphère, *via* leur transport sous vide depuis le bâti d'élaboration vers celui de caractérisation.

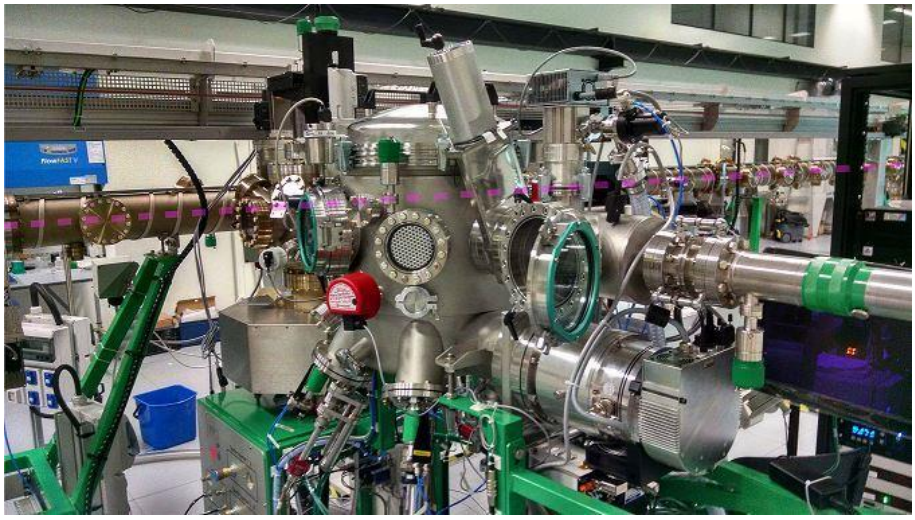


FIGURE 34 – Photo de l'enceinte de pulvérisation cathodique implantée sur le *TUBE* qu'on peut voir en arrière-plan (pointillés roses).

L'enceinte de pulvérisation de ces travaux est équipée d'un sas d'introduction dans lequel le vide est assuré par des pompes turbomoléculaires. Les transferts du molyblock en inconel sur lequel sont fixés les échantillons se font au moyen d'une canne de transfert. La figure 35 représente la disposition des différents composants décrits ci-dessus. Un temps important a été investi durant ce travail pour la prise en main de l'enceinte de pulvérisation et le débogage de son logiciel d'utilisation car cet équipement était une première réalisation pour le fournisseur.

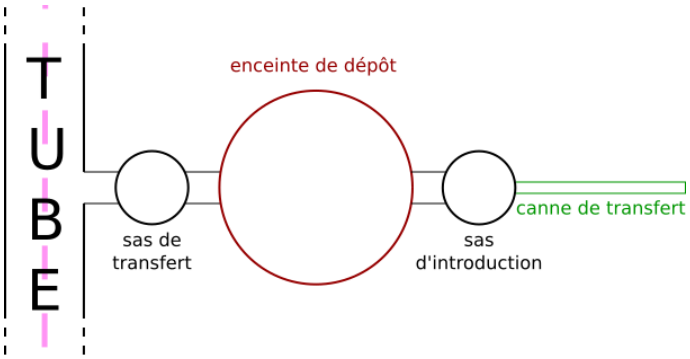



FIGURE 35 – Représentation schématique de l'implantation de l'enceinte de dépôt sur le *TUBE*. Chaque composante est isolée de ses voisins par une vanne.

Une représentation schématique du bâti de pulvérisation qui a servi à l'élaboration des échantillons se trouve en figure 36. Il s'agit d'une enceinte au vide limite de l'ordre de $10^{-8}$ à $10^{-7}$ mbar et qui offre la possibilité de charger/décharger les échantillons sans remise à l'air grâce à son sas d'introduction. Les cathodes sont en configuration confocale. La cible de zinc est montée sur une cathode connectée à un générateur de courant continu *MAXIM*$^{TM}$ *1000* de la marque *MeiVac*, celle de germanium à un générateur de courant en radiofréquence *R301* de *SEREN Industrial Power Systems*. L'enceinte possède une arrivée d'argon ALPHAGAZ$^{TM}$ 2 et une arrivée d'azote ALPHAGAZ$^{TM}$ 2. La pression du gaz dans l'enceinte est fixée par la position d'une vanne tiroir de *VAT* située en amont du groupe de pompage. Cette position est contrôlée par le logiciel d'utilisation de la machine, et est soit ajustée automatiquement avec une pression de consigne, soit renseignée manuellement. Le porte-substrat est rotatif (de l'ordre de la trentaine de tours par minute), chauffant (jusqu'à 600°C) et peut être polarisé (en radiofréquence jusqu'à 300 W).

En dehors des points mentionnés ci-dessus, les croissances se font de la même manière que sur tout autre bâti de pulvérisation. La mise sous tension du système entraîne une décharge plasma. Les atomes du gaz s'ionisent et viennent frapper les cathodes en pulvérisant la cible. Les atomes éjectés de la cible viennent ensuite

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

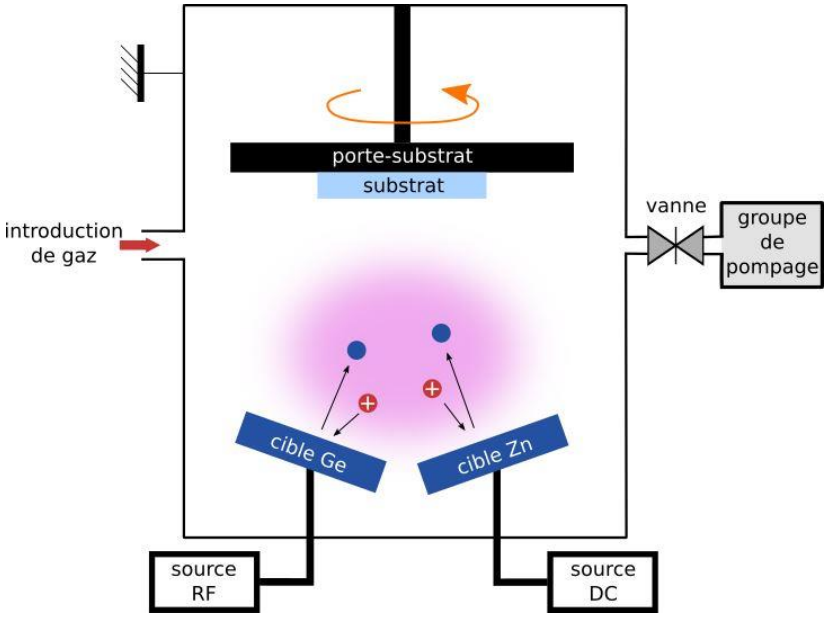



FIGURE 36 – Représentation schématique de l'enceinte de pulvérisation cathodique. Les cathodes sont en configuration confocale vers le porte-substrat.

Le dépôt peut se faire sur tout type de substrat, qui est choisi en fonction des méthodes d'analyse envisagées. Les substrats de verre sont principalement utilisés pour les mesures électriques ainsi que pour les mesures de spectroscopie optique en transmission. Les substrats de saphir ($Al_2O_3$ monocristallin, orienté *c*, poli double face) sont également utilisés pour les mesures de spectroscopie optique en transmission, mais sont particulièrement adaptés à la diffraction des rayons X car le pic de diffraction du saphir ne se superpose pas à ceux du $ZnGeN_2$. Pour les analyses de spectroscopie infrarouge en transmission, il est nécessaire d'élaborer l'échantillon sur du silicium poli double face qui est transparent dans l'infrarouge. Il s'agit de "morceaux" de substrats de silicium orientés [100] non dopés intentionnellement et ayant une épaisseur de $\approx 700$ µm. Pour l'analyse de l'interface entre le $ZnGeN_2$ et le GaN, des dépôts sont également élaborés sur des substrats de GaN qui consistent en une couche de 4 µm $\pm$ 1 µm de GaN orientée *c* déposée sur saphir (commandés chez *Xiamen Powerway Advanced Materials Co.*). Un traitement à l'acide fluorhydrique (HF) est effectué pour enlever la couche d'oxyde natif et les substrats traités sont ensuite conservés sous vide pour éviter au maximum toute réoxydation avant le dépôt de $ZnGeN_2$.

## 2.2 Méthodes de caractérisation

### 2.2.1 Détermination de la composition

Différentes méthodes ont été utilisées pour déterminer la composition des échantillons. On peut tout d'abord mentionner la microsonde de Castaing qui est un microscope électronique à balayage optimisé pour la WDS (*Wavelength-Dispersive X-ray Spectroscopy*). L'échantillon est bombardé par des électrons qui vont exciter les niveaux profonds des atomes constitutifs du matériau. Ces derniers émettent en réponse des rayons X caractéristiques lors de leur désexcitation. Les énergies de ces rayons X sont détectées par diffraction sur un monochromateur à des longueurs d'onde données propres aux éléments. On peut ainsi identifier les éléments avec une très bonne résolution (de l'ordre de quelques dizaines d'électrons-volts). On travaille avec des standards, ce qui permet une quantification absolue. Il est par contre nécessaire d'avoir des échantillons assez épais, de manière à ne pas sonder le substrat, ce qui empêcherait la quantification absolue des éléments de la couche mince. Pour des tensions d'accélération de 15 kV (nécessaires pour observer les raies pertinentes de notre matériau), il faut compter au moins un micromètre d'épaisseur. Malheureusement ceci représente déjà une épaisseur considérable et ne convient pas toujours aux applications visées.

Le microscope électronique à balayage (MEB) donne également accès à de l'analyse EDX (*Energy-Dispersive X-ray spectroscopy*). Cette analyse repose sur le même principe que la WDS, mais le détecteur collecte dans ce cas toutes les énergies à la fois. Sans standards, elle conduit à une évaluation seulement qualitative de la composition des échantillons. Avec des épaisseurs de quelques centaines de nanomètres, le substrat est également sondé. De plus, l'analyse des éléments légers est peu fiable en EDX. En effet, dans ce cas, on ne mesure pas directement le fond continu (Bremsstrahlung) comme en WDS, et la modélisation de ce fond est délicate en début de spectre, c'est-à-dire pour les éléments légers. Il se trouve également à l'entrée du détecteur EDX une fenêtre en polymères qui absorbe une partie du rayonnement des éléments légers, ce qui fausse l'information collectée. Cette méthode est néanmoins la plus utilisée au cours de ces travaux car elle est rapide (quelques minutes par échantillon contre plusieurs heures en WDS) et facilement accessible (manipulations de l'équipement en autonomie). Pour per-

mettre une étude comparative des échantillons malgré les désavantages nommés ci-dessus, une méthodologie systématique a été choisie. Dans un MEB *quanta 600* de *FEI*, on utilise un détecteur EDX *AXS* 100 $mm^2$ de *Bruker* pour l'analyse EDX. Nous utilisons la méthode Pb-ZAF pour quantifier les éléments zinc, germanium et azote à 10 kV et à 20 kV, à différents endroits de l'échantillon. Nous devons inclure dans les calculs de quantification également les éléments oxygène et silicium en fonction de leur présence sur le spectre [1]. L'intérêt de travailler à 10 kV est de minimiser l'influence du substrat sur le résultat de l'analyse. Par contre, dans ces conditions, nous sommes obligés d'utiliser les raies L du zinc et du germanium où les coefficients d'absorption sont moins bien connus que pour les raies K ce qui introduit une erreur sur le dosage de ces éléments. C'est pourquoi nous travaillons également à 20 kV en utilisant les raies K de ces éléments. À cette énergie, l'influence du substrat est plus grande et la quantification par la méthode Pb-ZAF est moins fiable. Suite à ces deux quantifications, l'information que nous en extrayons est la teneur en zinc et en germanium, moyennée sur les énergies et aux différents endroits, exprimée en at% de teneur métallique.

Le tableau 4 présente les résultats de quantification de teneur en zinc sur une série d'échantillons, déterminée par microsonde de Castaing et par analyse EDX. Nous voyons que la différence n'est que de quelques at%, ce qui nous semble acceptable dans le cadre de cette étude.

| # | at% Zn microsonde | at% Zn analyse EDX |
|---|---|---|
| 1 | 49 | 40 |
| 2 | 55 | 53 |
| 3 | 59 | 58 |
| 4 | 65 | 65 |
| 5 | 69 | 67 |
| 6 | 72 | 71 |

TABLE 4 – Comparaison de la teneur en zinc sur une série d'échantillons de $ZnGeN_2$, déterminée par microsonde et par analyse EDX. La teneur est exprimée en at% de teneur métallique.

1. L'intensité du silicium sur le spectre EDX dépend de l'épaisseur du film mince et de l'énergie d'accélération des électrons. La présence d'oxygène est variable selon les échantillons mais ne dépasse jamais les quelques pourcents massiques.

Il est important de garder à l'esprit que la méthode décrite ci-dessus ne représente pas une quantification absolue mais une estimation qualitative de la teneur en éléments lourds dans la couche mince. Elle permet cependant de se repérer lors de l'élaboration des dépôts.

### 2.2.2 Détermination de l'épaisseur

La détermination de l'épaisseur des films déposés peut se faire de plusieurs manières. Deux méthodes directes et deux méthodes indirectes ont été utilisées pour ces travaux. La première méthode directe est à l'aide d'un profilomètre de la marque *TaylorHobson*. Il donne accès à une hauteur de marche lorsqu'un morceau de ruban adhésif de type Kapton® a recouvert une partie du substrat pendant le dépôt. Il n'est donc adapté qu'à des dépôts élaborés à température ambiante et il faut s'assurer que le ruban adhésif donne accès à une hauteur de marche nette.

La deuxième méthode directe est beaucoup plus précise que la mesure profilométrique. Elle se base sur une mesure de l'épaisseur en coupe transverse au MEB. Le désavantage de cette méthode est qu'il faut couper l'échantillon, et qu'elle est assez chronophage, ce qui empêche d'envisager de le faire de manière systématique. Elle est ainsi réservée à une sélection d'échantillons dont nous souhaitons connaître l'épaisseur très précisément.

Les méthodes indirectes passent par un ajustement de modèles spécifiques aux données expérimentales. On peut accéder par exemple à l'épaisseur grâce aux mesures ellipsométriques, car elle est un paramètre d'ajustement des modèles utilisés. Il est également possible d'extraire l'épaisseur en ajustant la figure d'interférences obtenue en spectroscopie UV-Vis-NIR (ultra-violet - visible - proche infrarouge) sur un spectre en transmittance ou réflectance avec une équation du type [84] :

$$f(\lambda) = A + B \times \cos^2\left(\frac{2\pi n d}{\lambda}\right) , \tag{1}$$

où $A$ et $B$ sont des constantes d'ajustement, $n(\lambda)$ l'indice de réfraction du film mince déterminé par mesures optiques, $\lambda$ la longueur d'onde et $d$ l'épaisseur du film. Celle-ci est ajustée dans la zone de faible absorption, de manière à ce que les franges de la courbe $f(\lambda)$ calculée et celles du spectre expérimental de transmission (ou réflexion) se superposent, voir figure 37.

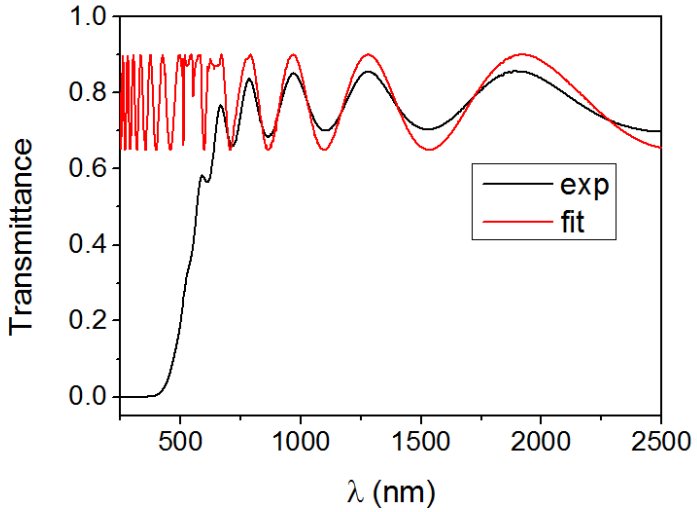



FIGURE 37 – Ajustement des franges d'interférence sur un spectre en transmittance d'un échantillon de $ZnGeN_2$ pour la détermination de son épaisseur. L'ajustement ne se fait que dans la zone de faible absorption, au-delà de 750 nm.

À titre d'exemple, les résultats obtenus pour une série d'échantillons avec chacune de ces méthodes sont représentés sur la figure 38.

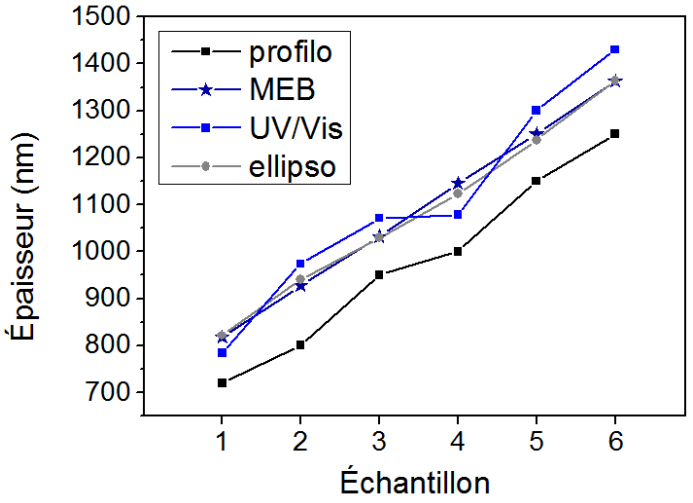



FIGURE 38 – Différences entre la détermination de l'épaisseur obtenue avec le profilomètre, le MEB, l'ajustement en ellipsométrie et l'ajustement des franges d'interférences en UV/Vis sur une série d'échantillons de nitrures de zinc germanium amorphes.

La mesure MEB en coupe transverse étant prise comme référence, on observe que la détermination au profilomètre est affectée d'une erreur d'une centaine de nanomètres. La valeur déterminée lors de l'ajustement en ellipsométrie est la plus proche de celle déterminée au MEB, mais l'ajustement des franges en UV/Vis fournit également une valeur acceptable.

La méthode de détermination de l'épaisseur est choisie en fonction du substrat disponible et des caractérisations prévues sur chaque échantillon.

### 2.2.3 Étude structurale et microstructurale

La structure cristalline des échantillons est analysée par diffraction de rayons X (*X-ray diffraction*, XRD). Les mesures sont faites avec un diffractomètre *D8 Advance* de *Bruker* en configuration Bragg-Brentano (géométrie $\theta - 2\theta$, voir figure 39a). Ce diffractomètre est équipé d'un monochromateur qui permet de discriminer la raie K$\alpha$1 du cuivre ($\lambda$ = 1.54060 Å) et de focaliser le faisceau au niveau du détecteur. La résolution angulaire est ainsi plus élevée qu'avec un faisceau parallèle.

Une mesure de détexturation permettant de visualiser les textures du matériau est, quant à elle, faite avec un diffractomètre *D8 Discover* de *Bruker* avec un faisceau parallèle obtenu grâce à une lentille polycapillaire, en configuration $\theta - \theta$ (voir figure 39b). Ce diffractomètre fonctionne avec la raie K$\alpha$ du cobalt ($\lambda$ = 1.79026 Å). L'inclinaison de l'échantillon est variée selon l'angle $\chi$, et un diffractogramme est acquis à chaque valeur de $\chi$ de manière à pouvoir observer les textures qui ne seraient pas parallèles à la surface de l'échantillon. Le porte-échantillon effectue en outre des rotations autour de la normale pendant toute la durée des mesures sur les deux diffractomètres.

Les diffractogrammes peuvent être acquis également en mesure dite asymétrique (ou non-spéculaire). L'échantillon est incliné de quelques degrés, de manière à ce que la bissectrice entre le rayon incident et le rayon diffracté ne soit plus parallèle à la normale. On se trouve ainsi en configuration $\omega - 2\theta$ avec $\omega \neq \theta$. Ceci permet de supprimer la contribution des plans parallèles à la surface du substrat, qui sont très fins et ne se trouvent plus en condition de diffraction. On ne perd cependant pas de signal de l'échantillon, car ses pics de diffraction sont généralement plutôt larges. Cette méthode d'acquisition permet de s'affranchir d'effets de superposition entre les pics du substrat et les pics de l'échantillon.

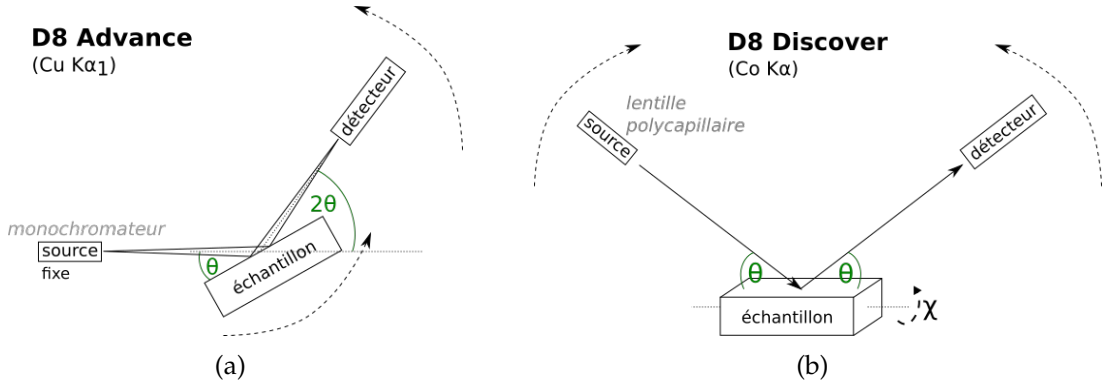



FIGURE 39 – (a) : Configuration du *D8 Advance*. (b) : Configuration du *D8 Discover*, avec représentation de l'angle $\chi$ varié lors d'une analyse par détexturation. Les détecteurs sont des PSD (*Position Sensitive Detector*) *LYNXEYE* de *Bruker*.

### 2.2.4 Analyse des propriétés optiques

Les propriétés optiques sont étudiées à l'aide de deux méthodes. La première méthode est l'ellipsométrie qui permet de déterminer les constantes optiques $n$ et $k$. Les mesures en ellipsométrie sont effectuées avec le CEA-LETI et le LCPA2MC. Les caractéristiques des spectromètres et les paramètres de mesure seront spécifiés dans les parties dédiées. L'autre méthode est la spectroscopie UV-Vis-NIR qui permet de mesurer les coefficients d'absorption de nos matériaux. Nous travaillons en transmission. Celle-ci est mesurée sur des films déposés sur un substrat transparent. Les mesures sont effectuées depuis l'UV jusqu'au proche infrarouge (200 à 3300 nm) au moyen du spectrophotomètre UV-Vis-NIR *Cary 5000* de *VARIAN*. Cet appareil fait les mesures en double faisceau, c'est-à-dire que la lumière émise est séparée en deux. Un premier faisceau est directement mené vers le détecteur et le deuxième faisceau parcourt le même trajet en parallèle, en traversant le porte-échantillon. Pour la calibration, une ligne de base est acquise avec un porte-échantillon vide (arrivée du deuxième faisceau directement au détecteur). Une courbe "zéro" est acquise en bloquant le deuxième faisceau. La transmittance du substrat $T_{subs}$ est mesurée en plaçant un substrat vierge sur le porte-échantillon et la transmittance de l'échantillon (couche mince + substrat) $T_{exp}$ est mesurée en y plaçant l'échantillon. Plusieurs méthodes sont utilisées pour séparer l'effet du substrat, de manière à extraire la transmittance propre à la couche mince $T_{film}$. Nous pouvons citer par exemple l'équation $T_{film} \approx T_{exp}/\sqrt{T_{subs}}$ pour laquelle un certain nombre d'approximations sont faites [85, 86]. Nous avons préféré approximer $T_{film}$ plus directement par l'équation $T_{film} \approx T_{exp}/T_{subs}$. Une

étude de la variation des propriétés optiques des films minces étudiées ici (coefficient d'absorption, bande interdite) en fonction de la méthode de calcul du $T_{film}$ indique qu'elles n'y sont pas sensibles.

Suivant la loi de Beer-Lambert, l'intensité $I$ du faisceau à la sortie du système optique s'écrit [87] :

$$I = I_0 e^{-\alpha X} , \tag{2}$$

avec $I_0$ l'intensité incidente, $\alpha$ le coefficient d'absorption et $X$ la longueur du trajet optique. La grandeur mesurée est la transmittance expérimentale $T_{exp} = I/I_0$ à partir de laquelle nous déterminons $T_{film}$ comme expliqué ci-dessus. On en déduit l'expression du coefficient d'absorption $\alpha$ de la couche mince :

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln(T_{film}) , \tag{3}$$

avec $d$ l'épaisseur du film.

Lorsque le coefficient d'absorption $\alpha$ est déterminé, on peut alors évaluer la bande interdite optique $E_g$ (*optical band gap*) du matériau. On utilise pour cela la méthode du tracé de Tauc [88, 89]. Dans la zone de Tauc, l'absorption s'exprime [87] :

$$\alpha = \frac{B}{h\nu} \left(h\nu - E_g\right)^r \tag{4}$$

avec $B$ une valeur qualifiée d'énergie de Tauc. On accède alors à une droite en traçant la grandeur $(\alpha h\nu)^{1/r}$ en fonction de $h\nu$, où $r$ dépend de la nature du gap :

$r = 1/2$ pour une transition autorisée directe [90],
$r = 2$ pour une transition autorisée indirecte [88, 90],
$r = 3/2$ pour une transition interdite directe [90], et
$r = 3$ pour une transition interdite indirecte [90].

Une extrapolation de la partie linéaire de la courbe ainsi obtenue jusqu'au croisement avec l'axe des abscisses fournit une valeur du seuil d'absorption [88] (un exemple se trouve en figure 40). Dans le cas du semi-conducteur $ZnGeN_2$, la transition est directe et autorisée [17]. Le tracé de Tauc consiste donc en la représentation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$.

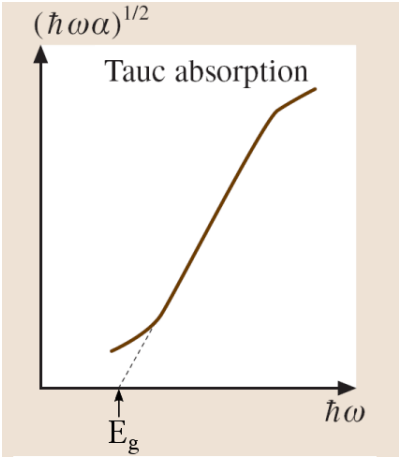



FIGURE 40 – Exemple d'un tracé de Tauc pour du a-Si:H dont la bande interdite est indirecte. Graphe issu de [87].

On peut également définir une bande interdite optique $E_{04}$. Cette valeur est définie comme étant l'énergie pour laquelle le coefficient d'absorption $\alpha$ vaut $1\times10^4$ cm$^{-1}$ [91]. Cette définition est semblable à celle du pseudogap optique $E_g^* = E_{03}$ défini comme étant l'énergie pour laquelle $\alpha = 1\times10^3$ cm$^{-1}$ [92, 93] (voir la représentation en figure 41).

Lorsqu'un matériau n'est pas parfaitement cristallin, et plus particulièrement pour les matériaux amorphes, des états localisés apparaissent dans le gap, à cause de défauts ou de désordre à grande distance. Ces états localisés forment une bande d'énergie dite d'Urbach, voir figure 41. La largeur de cette bande est quantifiée par l'énergie d'Urbach $E_U$ qui s'écrit empiriquement dans cette zone selon l'équation [92, 94] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right) . \tag{5}$$

Le tracé de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$ permet d'ajuster la partie linéaire dont la pente correspond à l'inverse de $E_U$, voir figure 42.

Il est ainsi pertinent de déterminer à la fois la bande interdite optique d'un matériau et l'énergie d'Urbach dès lors que sa structure cristalline présente des défauts. Cela permet d'évaluer l'allure des bandes d'énergies et des transitions optiques dans le matériau.

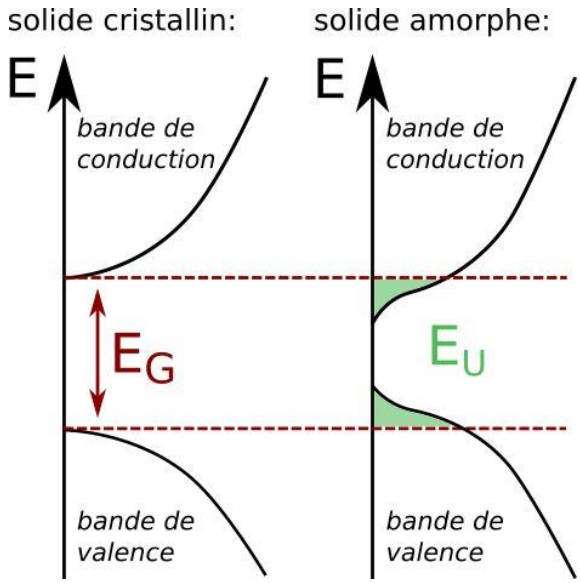



FIGURE 41 – Bande d'Urbach dans un matériau amorphe (représentée en vert).

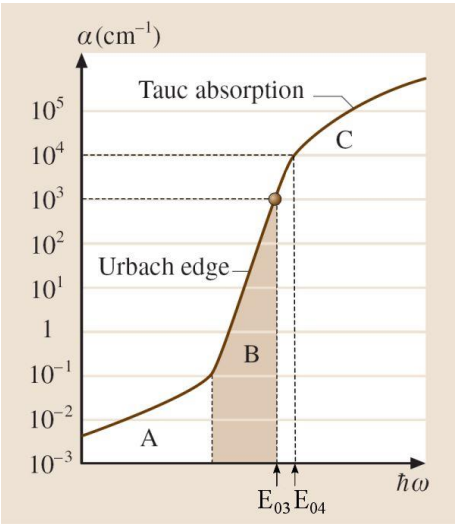



FIGURE 42 – Représentation schématique des 3 zones d'absorption d'un semi-conducteur amorphe. Dans la zone B, le coefficient d'absorption suit la règle d'Urbach. Graphe issu de [87], modifié.

### Détermination de l'indice de réfraction avec la méthode de Swanepoel

En dehors des mesures en ellipsométrie, il est également possible de déterminer l'indice de réfraction $n(\lambda)$ avec des mesures en transmittance en utilisant la méthode des enveloppes de Swanepoel. Les calculs qui permettent de déterminer les constantes optiques de couches minces à partir d'un spectre de transmittance ont été présentés par *Manifacier et al.* pour une couche mince sur un substrat infini [95], puis *Swanepoel* a adapté les calculs pour un substrat fini [96]. On parle de méthode des enveloppes car on détermine deux fonctions $T_{Max}$ et $T_{min}$ qui correspondent aux fonctions enveloppant la transmittance expérimentale selon les maxima d'interférences pour $T_{Max}$ et selon les minima d'interférences pour $T_{min}$, voir figure 43.

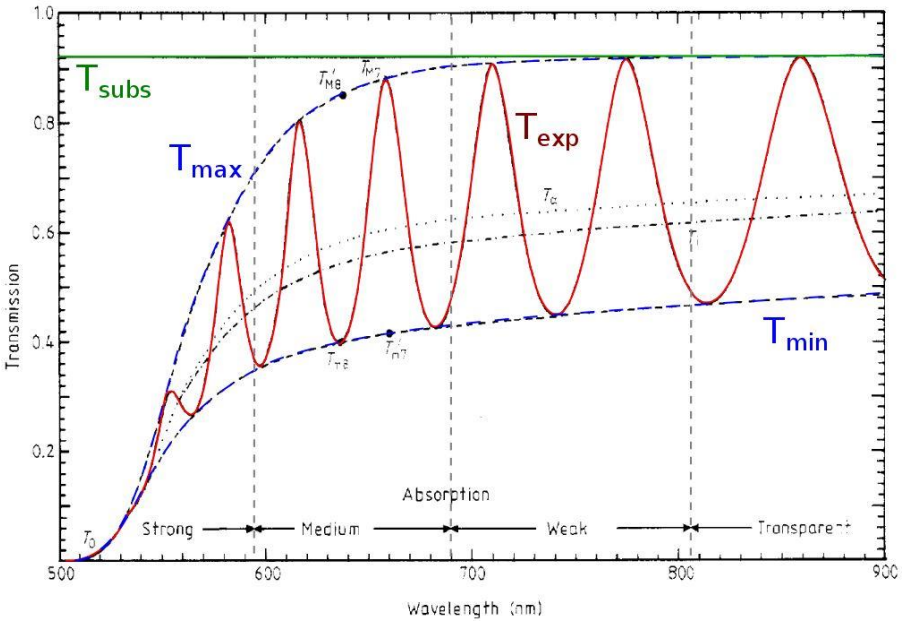



FIGURE 43 – Représentation des fonctions enveloppes $T_{Max}$ et $T_{min}$ de la transmittance expérimentale $T_{exp}$. Schéma issu de [96], retravaillé.

Nous voyons qu'il faut distinguer différentes zones d'absorption sur un spectre de transmission : les zones de forte absorption, puis de moyenne et de faible absorption avant que le matériau soit considéré comme transparent. Il n'est pas possible de calculer $n$ et $k$ indépendamment dans la zone de forte absorption [96, 97]. La détermination de $n(\lambda)$ dans la zone de moyenne et faible absorption par la méthode des enveloppes est cependant robuste et nous permet de procéder par la suite à la détermination de l'épaisseur de la couche mince par l'ajustement des franges d'interférences (voir l'équation 1 dans la partie 2.2.2).

Suivant [96], nous calculons tout d'abord l'indice de réfraction du substrat $s(\lambda)$ de la manière suivante :

$$s(\lambda) = \frac{1}{T_{subs}} + \left(\frac{1}{T_{subs}^2} - 1\right)^{1/2} \tag{6}$$

avec $T_{subs}$ la transmittance expérimentale du substrat mesurée dans les mêmes conditions que l'échantillon. On en déduit l'indice de réfraction $n(\lambda)$ du matériau analysé suivant l'équation :

$$n(\lambda) = \left[N + \left(N^2 - s^2\right)^{1/2}\right]^{1/2} \tag{7}$$

avec $N$ un paramètre pour faciliter les calculs qui s'écrit :

$$N = \frac{s^2 + 1}{2} + 2s\frac{T_{Max} - T_{min}}{T_{Max}T_{min}} \ . \tag{8}$$

$T_{Max}$ et $T_{min}$ sont les enveloppes présentées sur la figure 43.

Cette méthode est rapide et simple à mettre en œuvre et nous fournit l'indice de réfraction de la couche mince $n(\lambda)$ dans la zone de moyenne et faible absorption, nous permettant de déterminer l'épaisseur d'une couche mince à l'aide de son spectre en transmittance. Nous privilégierons cependant les mesures en ellipsométrie pour la détermination des constantes optiques aux plus hautes énergies.

### 2.2.5 Analyse des vibrations interatomiques

Les méthodes de spectroscopie Raman et FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) permettent d'étudier les vibrations interatomiques de l'échantillon et d'en déduire les différents types de liaisons. Tandis qu'en FTIR, la source électromagnétique se situe dans l'infrarouge et que l'on sonde directement les vibrations interatomiques via la variation du moment dipolaire, en spectroscopie Raman l'échantillon est excité avec un laser visible et les modes observés correspondent aux variations de polarisabilité du matériau.

Les mesures FTIR sont effectuées en collaboration avec le CEA-LETI et le LCPME. Les caractéristiques des spectromètres et les paramètres de mesure pour les différentes séries d'échantillons seront spécifiés dans les parties concernées. La spectroscopie Raman est faite sur un spectromètre *Labram HR* de la marque *HORIBA Jobin Yvon*. La focale est de 80 cm, le réseau est de 1800 ou 1200 tr/µm et la source est un laser d'une longueur d'onde de 532 nm ou 633 nm. Le détecteur CCD est refroidi à l'azote liquide.

## 2.3 Études expérimentales en amont

### 2.3.1 Température du porte-substrat

La température de consigne du porte-substrat chauffant est bridée à 800°C dans le logiciel d'utilisation de la machine, pour des raisons de robustesse limitée du bras manipulateur. L'élément chauffant est une résistance SiC placée derrière le molyblock. Le thermocouple qui communique avec le logiciel se trouve entre cette résistance et un écran thermique placé à l'arrière, voir figure 44. Puisqu'il n'y a pas de contact entre la résistance SiC et le molyblock, il est probable que la température réelle à la surface du molyblock n'atteigne pas la température de consigne. Il est donc nécessaire de faire une calibration de la température afin de savoir à quelle température sont réellement soumis les substrats pendant le dépôt.

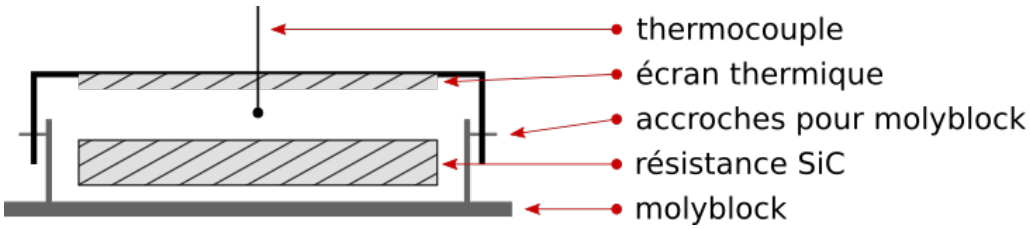



FIGURE 44 – Représentation schématique du système de chauffage du molyblock. La position du thermocouple n'est pas fixe.

Une calibration de la température réelle à la surface du molyblock en fonction de la température de consigne dans le logiciel d'utilisation est effectuée avec des étiquettes thermosensibles de *RS Pro* collées sur le molyblock. Ces étiquettes sont graduées et noircissent irréversiblement dès que la température de la graduation en question est atteinte. Une première calibration est réalisée en collant des étiquettes sur le molyblock et en observant leur couleur à travers le hublot de l'enceinte pendant le chauffage du porte-substrats. Les résultats se trouvent dans le tableau 5. On constate qu'il faut compter environ 15 minutes avant d'observer un changement de consigne sur l'étiquette et que la température à la surface du molyblock est toujours inférieure à la consigne.

Le thermocouple n'étant pas fixé de manière particulière, sa position dans le système de chauffage change légèrement à chaque intervention de maintenance sur le bras manipulateur de l'enceinte de pulvérisation. Cependant, si le thermocouple est placé plus ou moins loin de la résistance SiC, la température mesurée

et communiquée au logiciel n'est pas la même et la puissance appliquée à la résistance est modifée en conséquence. La température réelle à la surface du molyblock est donc également différente. Il est donc nécessaire de refaire une calibration de température après chaque intervention de maintenance sur le bras manipulateur. Une nouvelle calibration de température est présentée dans le tableau 6. Nous observons à nouveau qu'il faut une quinzaine de minutes pour observer un changement de température de consigne sur l'étiquette thermosensible et, avec cette calibration-ci, on peut estimer la température réelle à $\approx 75\%$ de la température de consigne. Dans la suite de ce manuscrit, on ne mentionnera que les températures réelles auxquelles les échantillons sont soumis, la conversion étant faite au préalable en fonction de la calibration pertinente.

La température maximale d'utilisation des étiquettes thermosensibles étant à seulement 260°C, il est arbitrairement admis que le décalage de température reste le même jusqu'aux températures plus élevées.

| heure | consigne | étiquette |
|---|---|---|
| 14:42 | 100 | – |
| 14:47 | | 71 |
| 14:52 | | 71 |
| 14:57 | | 71 |
| 15:02 | | 71 |
| 15:07 | 150 | 99 |
| 15:12 | | 99 |
| 15:17 | | 99 |
| 15:22 | | 127 |
| 15:27 | 200 | 127 |
| 15:32 | | 127 |
| 15:37 | | 154 |
| 15:42 | 250 | 154 |
| 15:47 | | 154 |
| 15:52 | | 154 |

| heure | consigne | étiquette |
|---|---|---|
| 10:09 | 250 | – |
| 10:14 | | – |
| 10:19 | | 160 |
| 10:24 | | 171 |
| 10:29 | | 171 |
| 10:34 | 300 | 193 |
| 10:39 | | 199 |
| 10:44 | | 199 |
| 10:49 | 350 | 216 |
| 10:54 | | 241 |
| 10:59 | | 241 |
| 11:04 | 400 | 254 |
| 11:09 | | 260 |
| 11:14 | | 260 |

TABLE 5 – Première calibration de la température réelle en fonction de la température de consigne par coloration de graduations d'étiquettes thermosensibles.

| heure | consigne | étiquette |
|---|---|---|
| 08:45 | 80 | – |
| 08:50 | | – |
| 08:55 | | – |
| 09:00 | 100 | – |
| 09:05 | | 88 |
| 09:10 | | 93 |
| 09:15 | 120 | 93 |
| 09:20 | | 99 |
| 09:25 | | 99 |
| 09:30 | 140 | 99 |
| 09:35 | | 104 |
| 09:40 | | 110 |
| 09:45 | 160 | 110 |
| 09:50 | | 127 |
| 09:55 | | 127 |
| 10:00 | 180 | 143 |
| 10:05 | | 143 |
| 10:10 | | 143 |
| 10:15 | 200 | 143 |
| 10:20 | | 154 |
| 10:25 | | 154 |
| 10:30 | | 154 |

| heure | consigne | étiquette |
|---|---|---|
| 9:18 | 240 | – |
| 9:23 | | – |
| 9:28 | | – |
| 9:33 | 260 | – |
| 9:38 | | 210 |
| 9:43 | | 210 |
| 9:48 | 280 | 210 |
| 9:53 | | 210 |
| 9:58 | | 210 |
| 10:03 | 300 | 210 |
| 10:08 | | 232 |
| 10:13 | | 232 |
| 10:18 | 320 | 232 |
| 10:23 | | 241 |
| 10:28 | | 241 |
| 10:33 | 340 | 241 |
| 10:38 | | 260 |
| 10:43 | | 260 |
| 10:48 | | 260 |

TABLE 6 – Seconde calibration de la température réelle en fonction de la température de consigne par coloration de graduations d'étiquettes thermosensibles.

### 2.3.2 Effet de la température sur la composition

En chauffant le porte-substrat, il peut y avoir une modification de la composition de l'alliage déposé. Afin d'étudier la variation de composition des films déposés en fonction de la température, plusieurs dépôts avec des paramètres de croissance identiques et dont seulement la température de consigne varie sont élaborés. Les teneurs en zinc et en germanium varient linéairement avec la température, voir figure 45. L'effet global observé est que la teneur en zinc diminue de $\approx 7$ at% par rapport à celle du germanium par tranche de 100°C. Cette information est un moyen d'ajuster les paramètres électriques appliqués à la cible de zinc lorsqu'on varie la température de croissance.

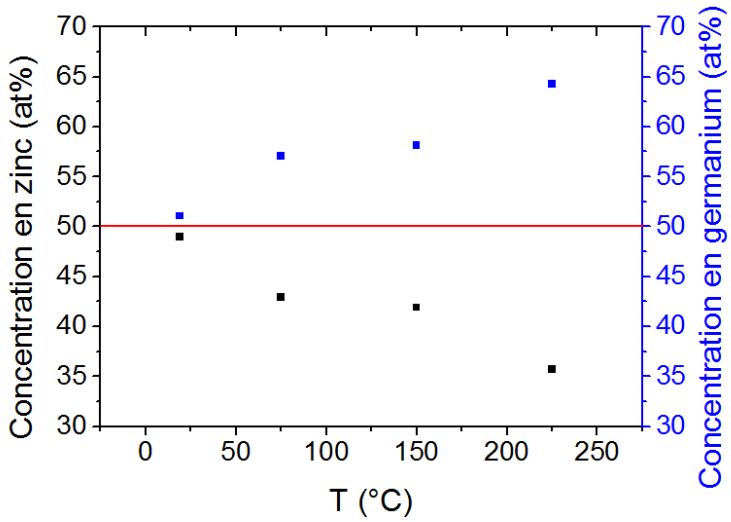



FIGURE 45 – Variation de la teneur métallique en fonction de la température réelle du substrat.

### 2.3.3 Atmosphère réactive

Puisque le bâti n'est pas indépendant et qu'il est connecté sur le *TUBE*, quelques précautions ont dû être respectées. En effet, la méthode de pulvérisation fonctionne plutôt à "haute pression", comparativement à l'ultra-vide du *TUBE* et des autres équipements qui y sont connectés. Leur pression est à quelques $10^{-11}$ mbar, alors que les croissances en pulvérisation se font à des pressions de l'ordre de $10^{-2}$ mbar.

En pulvérisation réactive, il est habituellement nécessaire de procéder à l'enregistrement de courbes RPE/RPC (régime de pulvérisation élémentaire / régime

de pulvérisation composé) afin d'identifier le régime de pulvérisation du composé et de déterminer les conditions stables d'oxydation ou de nitruration des cibles [98]. On procède pour cela à la mesure de la pression à l'intérieur de l'enceinte en fonction du débit de gaz réactif en gardant le débit de gaz inerte constant. Une partie importante de cette manipulation se passe en régime de pulvérisation élémentaire, ce qui signifie que, pendant plusieurs minutes, l'élément simple et non-nitruré (ou non-oxydé) est pulvérisé.

La mesure de ces courbes RPE/RPC de notre système n'a pas pu être réalisée, pour des raisons de propreté de l'enceinte mais aussi afin d'éviter une potentielle contamination au zinc métallique dans les bâtis connectés au *TUBE*. Le zinc métallique est en effet très volatile : sa pression de vapeur est de $8 \times 10^{-10}$ mbar à seulement 100°C [99], ce qui est plus élevé que la pression dans le *TUBE* et la plupart des bâtis qui y sont connectés.

Une étude a cependant pu être menée sur le germanium afin d'évaluer son point de nitruration. 9 dépôts sont élaborés dans les mêmes conditions, en variant uniquement le mélange de gaz argon + azote. La pression de travail est de 1.3 Pa et la puissance appliquée sur le germanium de 100 W. Tous les dépôts ont une durée de 20 minutes. Au moment de ces expériences, l'enceinte de pulvérisation est équipée d'un débimètre d'azote limité à 18 sccm et d'un débimètre d'argon limité à 98 sccm. Le mélange des gaz est donc varié comme indiqué dans le tableau 7. Les épaisseurs sont déterminées par profilométrie et les résultats présentés sur la figure 46.

| débit d'argon (sccm) | débit d'azote (sccm) | $f_{N_2}/(f_{N_2} + f_{Ar})$ |
|---|---|---|
| 20 | 0 | 0 |
| 20 | 5 | 0.2 |
| 20 | 10 | 0.33 |
| 20 | 15 | 0.43 |
| 20 | 18 | 0.47 |
| 15 | 18 | 0.55 |
| 10 | 18 | 0.64 |
| 5 | 18 | 0.78 |
| 0 | 18 | 1 |

TABLE 7 – Débits de gaz choisis afin de varier le mélange de gaz argon + azote.

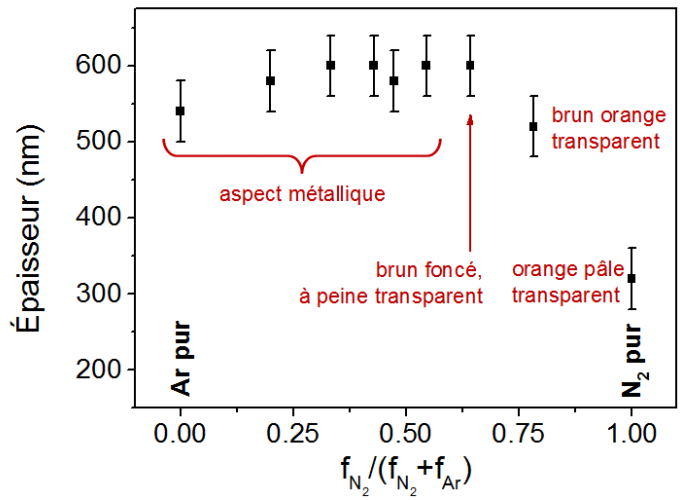



FIGURE 46 – Variation de l'épaisseur des dépôts de germanium en fonction du mélange de gaz de pulvérisation argon + azote.

On observe tout d'abord un plateau, qui correspond à la pulvérisation de germanium métallique. La cible est métallique, le rendement de pulvérisation est celui de l'élément et reste constant. Les couches minces déposées ont un aspect métallique comme le germanium. Lorsque l'on atteint la fin du plateau, l'aspect des échantillons se modifie vers le brun foncé à peine transparent. Les films commencent donc à se nitrurer vers $f_{N_2}/(f_{N_2} + f_{Ar}) \approx 0.64$. Puis l'épaisseur diminue car la cible se nitrure de plus en plus, ce qui signifie que le rendement de pulvérisation chute. L'aspect des films minces est orange transparent.

On en déduit qu'il faut un ratio azote/argon très élevé pour que la cible de germanium se nitrure et nous admettrons qu'il en est de même pour le zinc. La plupart des dépôts seront élaborés par précaution en atmosphère d'azote pur.

Avant chaque série de dépôts, lorsque les cibles de zinc, de germanium et d'étain sont montées sur les cathodes de l'enceinte, nous procédons à un décapage plasma de ces cibles. Ce décapage permet d'enlever la couche d'oxyde qui a pu se former pendant le stockage des cibles. On applique pour cela aux cathodes, sous atmosphère d'azote, les paramètres électriques qui vont servir pendant les dépôts pendant une dizaine de minutes. Ce décapage permet également d'avoir les cibles en état nitruré au départ de la campagne de dépôt.

## 2.4 Conclusion

Nous avons présenté dans cette partie les méthodes expérimentales qui ont servi à l'exécution de ces travaux. Nous avons tout d'abord présenté le bâti de pulvérisation cathodique implanté sur le *TUBE*, puis les différentes méthodes de caractérisation utilisées. Nous avons discuté des contraintes extérieures et difficultés rencontrées pour l'élaboration et la caractériation de ce matériau, et avons présenté les approches qui ont été adoptées pour les solutionner au mieux.

Nous présenterons dans les chapitres suivants les 3 études principales menées : tout d'abord celle sur la première série d'échantillons amorphes, puis sur la cristallisation du matériau et son optimisation en vue de son intégration dans un dispositif avant de finir sur l'étude de l'alliage quaternaire en intégrant de l'étain pour l'élaboration de semi-conducteurs $Zn(Sn,Ge)N_2$ aux propriétés modulables.

# 3 $ZnGeN_2$ amorphe

Ce chapitre est dédié à l'étude de couches minces amorphes de nitrure de zinc germanium. En effet, les premières tentatives de croissance n'ont pas permis d'élaborer le matériau sous une forme cristallisée. Néanmoins, nous proposons d'analyser l'évolution des propriétés physiques et chimiques de ces échantillons en fonction du ratio zinc/germanium car le sujet du $ZnGeN_2$ amorphe est peu traité dans la littérature. Cette étude a été publiée dans *Journal of Non-Crystalline Solids* chez *Elsevier* [100].

Nous présenterons dans une première partie les études préliminaires qui ont été menées sur un bâti de pulvérisation provisoire, avant de détailler l'étude des échantillons élaborés sur le nouveau bâti et ayant mené à la publication nommée ci-dessus.

## 3.1 Études préliminaires

Les premiers mois des travaux ont été menés sur un bâti de pulvérisation provisoire (voir figure 47), permettant de se familiariser avec le procédé de pulvérisation cathodique. Ce bâti est constitué d'une enceinte qui peut atteindre un vide limite de l'ordre de quelques $10^{-5}$ à $10^{-6}$ mbar et de deux cathodes, l'une branchée à un générateur DC pour la cible de zinc et l'autre à un générateur de DC pulsé pour la cible de germanium. Le porte-substrat n'est pas chauffant mais rotatif.

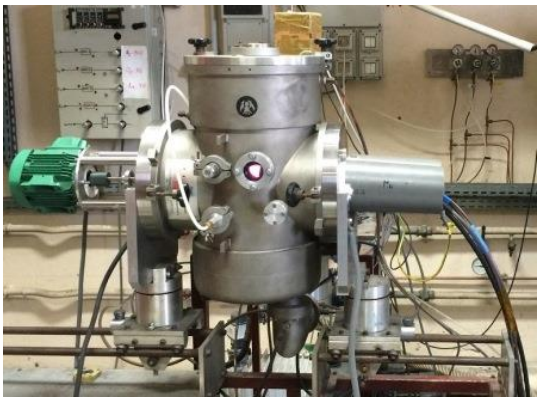


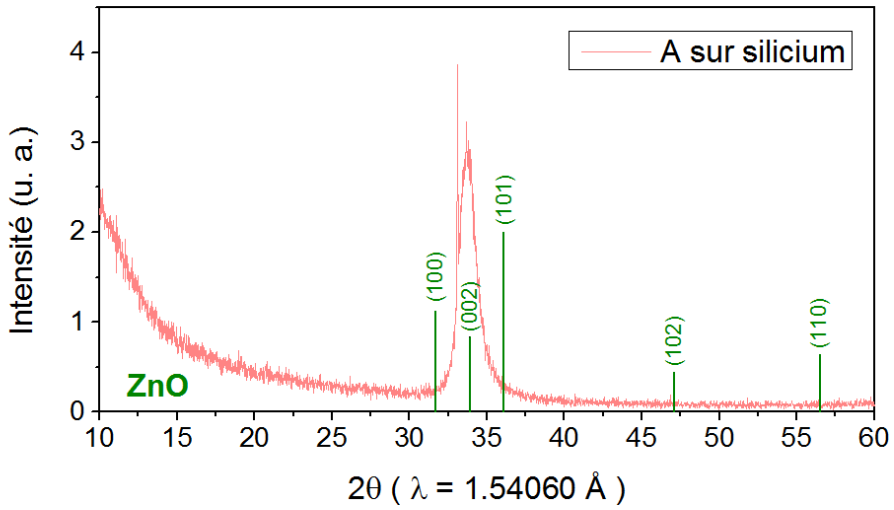
FIGURE 47 – Photo du bâti de pulvérisation provisoire qui a servi aux premiers mois de l'étude.

L'étanchéité relative de la machine lors du dépôt ne permet pas un bon contrôle de l'atmosphère à l'intérieur de l'enceinte, et la reproductibilité des caractéristiques des échantillons nitrurés a été un point difficile à solutionner. Un point d'importance notable qu'il a fallu identifier et corriger était le joint au niveau de l'axe de rotation du porte-échantillons. Celui-ci assurait une étanchéité tant que la rotation était en arrêt (pendant le pompage nocturne de l'enceinte) mais fuyait dès la mise en route de la rotation. Les premiers dépôts de ternaire ont été peu reproductibles dans ces conditions. Nous avons tenté de reproduire trois fois un même dépôt du binaire nitrure de zinc. Les paramètres choisis étaient un courant de 0.08 A sur la cible de zinc, une pression de travail de 1.3 Pa et un flux d'azote de 30 sccm sans apport d'argon. Les substrats choisis étaient du verre et du silicium sans traitement de surface particulier. La pression de départ était de $6.8\times10^{-5}$ mbar pour le dépôt **A**, de $8.9\times10^{-5}$ mbar pour le dépôt **B** et de $1.1\times10^{-5}$ mbar pour le dépôt **C**. Ces dépôts **A**, **B** et **C** ont été élaborés à un jour d'intervalle chacun.

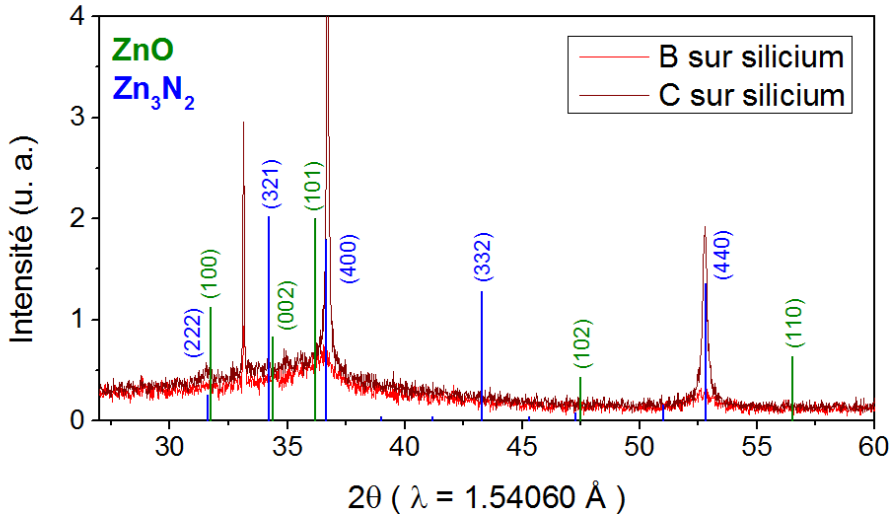
À l'issue des 60 minutes de pulvérisation, **A** était totalement transparent tandis que **B** et **C** étaient de couleur brune très foncée. La détermination de l'épaisseur au profilomètre a fourni les valeurs suivantes :
**A** : 170 nm,
**B** : 800 nm et
**C** : 1400 nm.

Malgré les incertitudes qu'il faut considérer lors des mesures au profilomètre, nous observons une grande différence entre ces épaisseurs, ce qui est un premier indice sur les difficultés rencontrées concernant la maîtrise et reproductibilité du procédé.

Comme on peut le voir sur la figure 48, les diffractogrammes de ces échantillons indiquent une structure ZnO pour **A**, une structure $Zn_3N_2$ mal définie pour **B** et une structure $Zn_3N_2$ mieux définie pour **C**.




(a)




(b)

FIGURE 48 – Diffractogrammes des échantillons obtenus lors de la tentative d'élaboration de nitrures de zinc. (a) : **A** cristallise selon l'orientation (002) (parallèle au plan) du ZnO, (b) : **B** et **C** cristallisent selon une structure $Zn_3N_2$. Le petit pic à $2\theta \approx 33°$ correspond au substrat de silicium.

De plus, un drastique changement d'apparence des échantillons **B** et **C** a été observé dans le temps. En effet, après quelques jours **B** est devenu complètement noir opaque et **C** également uniformément noir. Au bout d'un mois supplémentaire, **B** et **C** sont devenus totalement transparents, à l'image de **A**. Un diffractogramme acquis à ce moment là révèle une structure cristalline de type ZnO (voir figure 49), **B** et **C** se sont donc complètement oxydés.

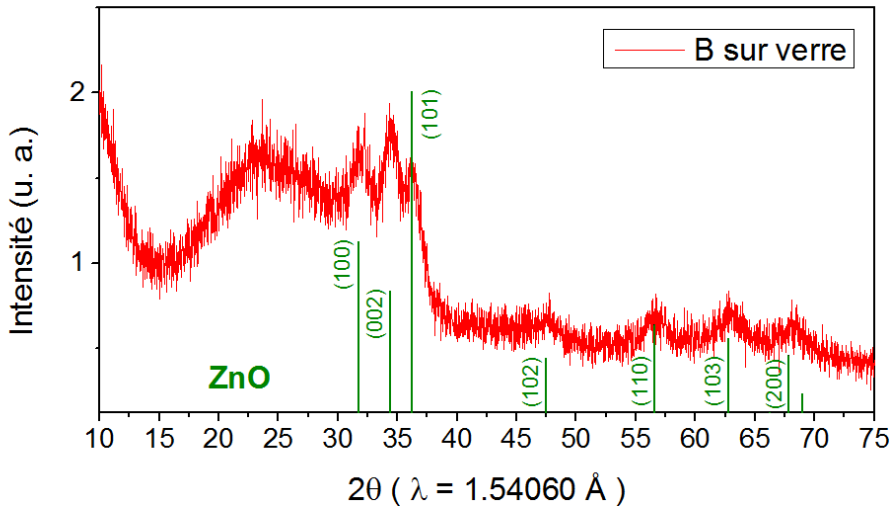



FIGURE 49 – Diffractogramme de l'échantillon **B** un peu plus d'un mois après son élaboration.

Bien qu'*a priori* les conditions d'élaboration étaient les mêmes, ces différentes observations nous indiquent que ces trois échantillons sont différents. Ces résultats témoignent des difficultés rencontrées lors de l'élaboration, notamment du fait de la non-étanchéité de l'enceinte de dépôt ainsi que de la non-reproductibilité des manipulations effectuées sur celle-ci. La période d'expériences sur ce bâti a cependant permis de se familiariser avec la technique de pulvérisation cathodique (estimation entre autres des paramètres électriques à appliquer aux cibles de zinc et de germanium). Des échantillons étaient ainsi disponibles pour se former aux méthodes de caractérisations en s'adaptant aux spécificités du matériau. Il a été possible à l'issue de cette période de basculer les plans d'expérience vers l'enceinte de pulvérisation implantée sur le *TUBE*, travaux présentés à la suite.

## 3.2 Élaboration

Pour la croissance de cette première série d'échantillons de nitrures de zinc germanium sur la nouvelle enceinte de pulvérisation (présentée dans la partie 2), un substrat de verre et un morceau de silicium poli double face de 500 µm d'épaisseur sont fixés sur le porte-échantillon. Pour cette série-ci, aucun traitement thermique ni de décapage chimique ou plasma du substrat n'est fait au préalable dans le but d'enlever la couche d'oxyde natif du silicium. Le flux d'azote est de 18 sccm et la pression est gardée constante à 1.3 Pa via le logiciel d'utilisation de la machine qui régule automatiquement le pourcentage d'ouverture de la vanne tiroir. La puissance sur la cathode de germanium est maintenue constante à 100 W et le courant sur la cathode de zinc est augmenté graduellement de 0.05 A à 0.1 A. Les croissances sont faites à température ambiante et sont d'une durée de 45 minutes. Nous obtenons ainsi 6 couches minces transparentes avec une teneur en zinc (et également une épaisseur) croissante, dont la couleur varie du jaune pâle à l'orange foncé.

Nous présenterons dans la partie suivante les résultats obtenus pour cette série d'échantillons, et proposerons une interprétation des résultats.

## 3.3 Résultats et discussion

La composition chimique de cette série d'échantillons est déterminée par microsonde de Castaing. L'équipement utilisé pour cela est un *JXA-8520F* de *Jeol*. Les standards utilisés sont du zinc pur, du germanium pur, du $Fe_4N$ pour l'azote et MgO pour l'oxygène. La quantification est faite sur une moyenne de 100 points de mesure selon la méthode Phi-Rho-Z et les résultats sont présentés en figure 50.

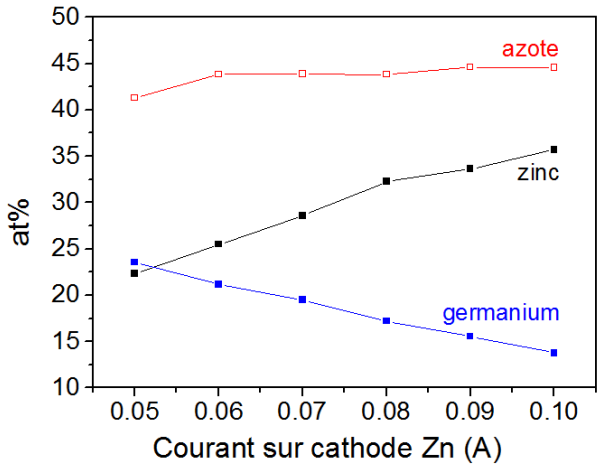



FIGURE 50 – Composition des échantillons amorphes déterminée par microsonde de Castaing.

Nous observons une variation linéaire des compositions en zinc et en germanium du composé $Zn_xGe_{2-x}N_2$ allant de x = 0.97 à x = 1.44, ce qui est cohérent avec la variation de courant appliquée à la cathode de zinc. La quantité d'azote étant constante, nous voyons qu'il est ainsi possible de varier la concentration en zinc et de germanium et que cette variation est linéaire avec le courant appliqué.

Des images MEB en coupe transverse (réalisées avec un MEB *HITACHI S-5500* au CEA-LETI) permettent de déterminer l'épaisseur des échantillons. Conformément aux attentes, on observe une évolution linéaire de l'épaisseur allant de 800 nm à 1360 nm en fonction du courant appliqué à la cathode de zinc (voir figure 51). En effet, un courant plus élevé correspond généralement à plus de matériau pulvérisé et donc déposé sur le substrat. On obtient des vitesses de croissance comprises entre 20 et 30 nm par minute. L'imagerie en coupe transverse fournit également une vue de la structure de croissance (figure 52). Les films sont denses, sans porosité apparente et de structure colonnaire.

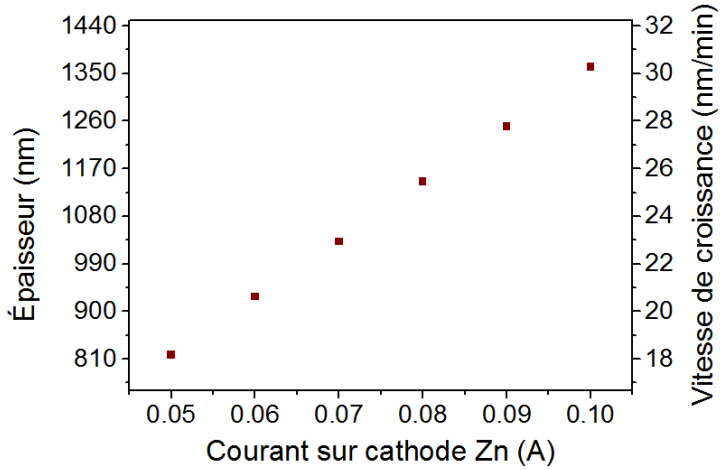



FIGURE 51 – Évolution de l'épaisseur déterminée par imagerie MEB en coupe transverse, et vitesses de croissance associées.

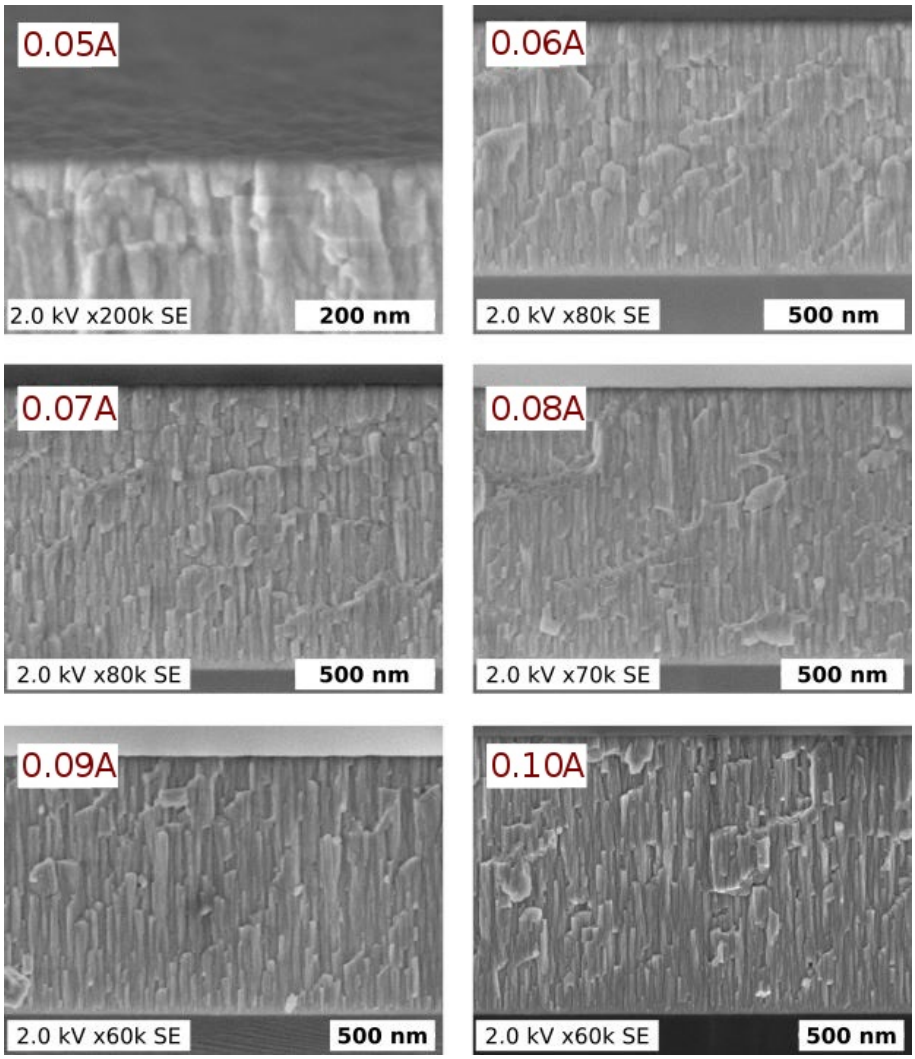



FIGURE 52 – Imagerie transverse des échantillons. La valeur en rouge indique le courant appliqué à la cathode de zinc pour le dépôt de l'échantillon.

Les analyses en diffraction des rayons X sont réalisées sur le diffractomètre *D8 Advance* décrit en partie 2.2.3. Comme l'indique le diffractogramme de la figure 53, les échantillons élaborés à température ambiante ne présentent pas de pics de diffraction mis à part ceux associés au substrat de silicium. Un pic très peu intense et très élargi ($\approx 10°$ de large) autour de 35° apparaît cependant sur les différents échantillons et correspond à un signal caractéristique des amorphes. Des échantillons élaborés à une température de substrat plus élevée en chauffant le porte-substrat à 70°C, 140°C et 200°C présentent le même type de diffractogramme. Des recuits post-élaboration à successivement 440°C, 510°C et 545°C ne permettent pas non plus d'observer une modification de la cristallinité des échantillons. On peut faire le lien entre ce comportement amorphe et le fait que des couches minces de nitrure de germanium élaborées par pulvérisation cathodique en radiofréquence cristallisent très faiblement, indépendamment des paramètres de dépôt [101]. Leur réponse en XRD est une large bande comprise entre 20° et 45°, ce qui est similaire aux diffractogrammes obtenus dans cette étude (ainsi qu'aux diffractogrammes publiés pour du GaN amorphe [102, 103]).

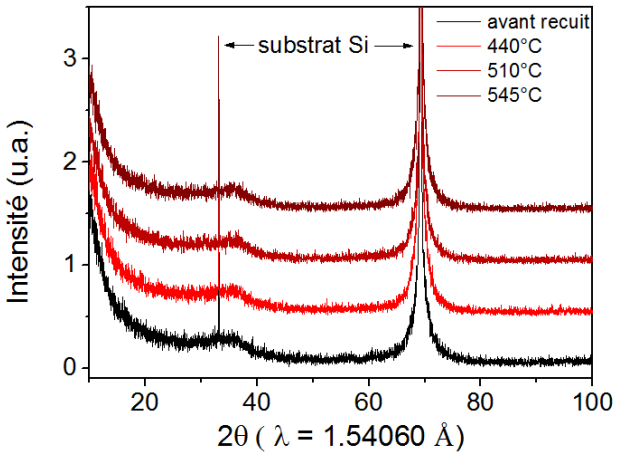
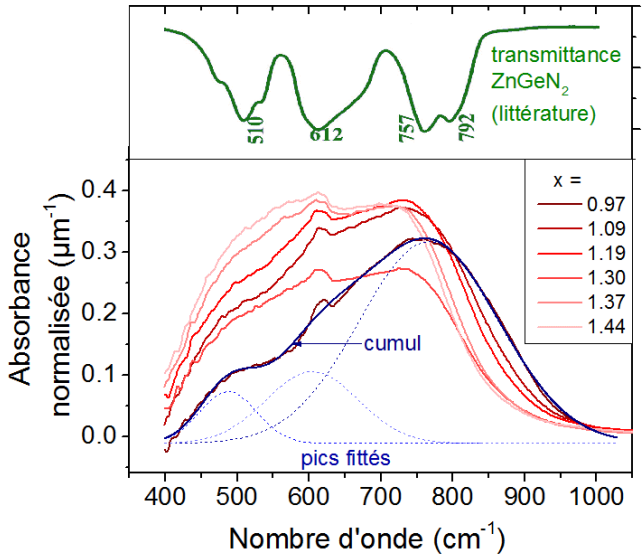


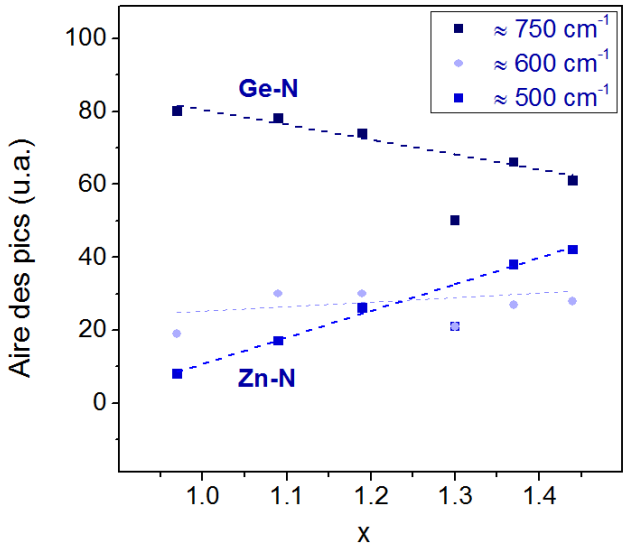

FIGURE 53 – Diffractogramme d'un échantillon de $Zn_xGe_{2-x}N_2$ avec $x = 0.97$ avant et après recuits. Les pics à 33° et 69.3° sont propres au substrat de silicium.

Les analyses FTIR permettent l'étude des liaisons chimiques du matériau, notamment leur nature et leur quantité relative. Les mesures sont faites sur *Bruker IFS55* au LETI à Grenoble, sous flux d'azote pour éviter toute contribution atmosphérique. Le porte-échantillons est rotatif et permet d'orienter les échantillons déposés sur silicium de manière à ce que l'angle d'incidence du rayon polarisé P soit celui de Brewster (65° dans ce cas). Dans cette configuration, tout effet d'interférences disparaît et un traitement de ligne de base n'est pas nécessaire. Un substrat de silicium vierge est utilisé comme référence. Les spectres d'absorbance FTIR normalisés à l'épaisseur des échantillons sont représentés sur la figure 54(a). Très peu d'études concernant l'analyse FTIR du $ZnGeN_2$ sont disponibles dans la littérature. Seulement *Shang et al.* [76] publient un spectre expérimental de leur poudre cristalline et rapportent alors 3 familles de pics. L'élargissement des pics que nous observons sur nos échantillons peut être dû à leur caractère amorphe, les oscillateurs se retrouvant légèrement modifiés par rapport à leur mode de vibration dans une structure cristalline. Le petit pic à 605 $cm^{-1}$ nettement moins large que les autres pics observés se trouve à la même position pour chacun des spectres. Il probablement dû à la présence de carbone de substitution dans la maille du substrat en silicium [104]. En effet, il est possible que le silicium témoin ne soit pas issu du même wafer de départ que le silicium des substrats et que les deux wafers en question n'aient pas exactement la même substitution en atomes de carbone.

Aucune identification des différents pics observés n'est proposée à ce jour. Nous ajustons nos spectres avec 3 gaussiennes centrées aux mêmes positions que les familles de pics rapportées par *Shang et al.* et proposons ci-dessous une identification possible des modes de vibration. Le pic à $\approx 500$ $cm^{-1}$ peut être attribué à la liaison Zn-N [105], et le pic à $\approx 750$ $cm^{-1}$ à la liaison Ge-N [106]. Le pic à $\approx 600$ $cm^{-1}$ pourrait être attribué à une liaison de type Zn-N-Ge. En effet, la littérature prédit la présence théorique de pics infrarouges pour le $ZnGeN_2$ à ces nombres d'onde [40]. La figure 54(b) représente l'évolution des aires ajustées sous chacun de ces 3 pics. On observe tout d'abord que le pic à $\approx 600$ $cm^{-1}$ semble rester constant. On observe également que l'aire du pic à $\approx 500$ $cm^{-1}$ correspondant à la liaison Zn-N croît, et celle du pic à $\approx 750$ $cm^{-1}$, correspondant à la liaison Ge-N, décroît lorsqu'on augmente la teneur en zinc. Ceci est bien en accord avec l'évolution de la composition en zinc et germanium déterminée par les mesures de microsonde de Castaing.



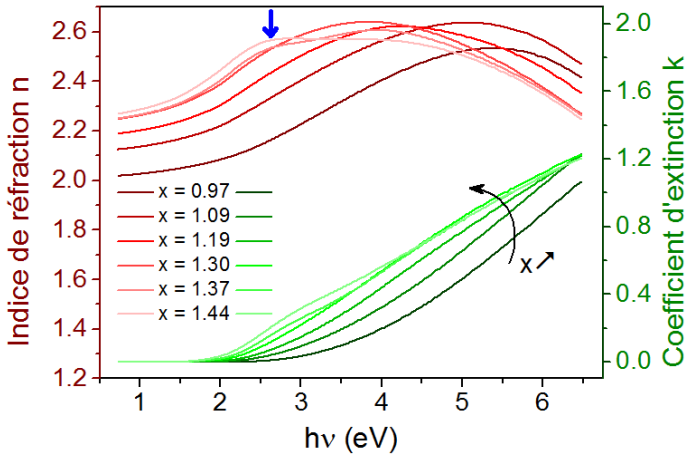

(a)



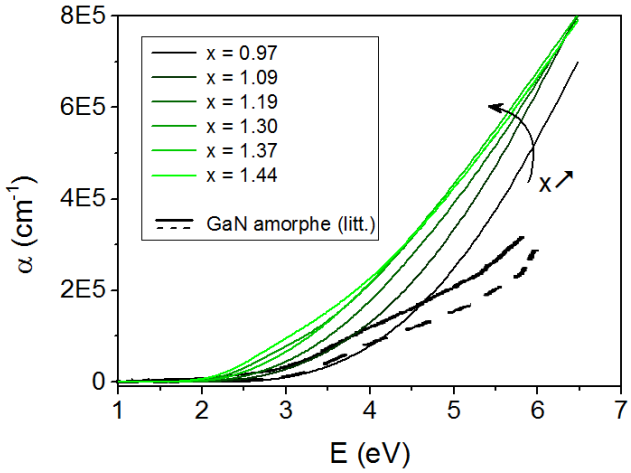

(b)

FIGURE 54 – (a) : Résultats des mesures FTIR. Le spectre correspondant à du $ZnGeN_2$ cristallin (en vert) est issu de *Shang et al.* [76]. La courbe en bleu (trait continu) montre l'ajustement obtenu pour $x = 0.97$ en utilisant les 3 gaussiennes aux positions définies par *Shang et al.*. (b) : Évolution de l'aire sous chacun des 3 pics en fonction de la composition.

Nous avons jusqu'ici étudié les propriétés cristallographiques et chimiques du matériau, et proposons maintenant l'étude de ses propriétés optiques. Les mesures d'ellipsométrie sont faites en utilisant un ellipsomètre *M2000* de *Woollam* au LETI à Grenoble sur les échantillons déposés sur silicium. L'angle d'incidence est varié de 65° à 75° avec un pas de 5° et les données sont acquises dans le domaine 0.73 - 6.48 eV. L'indice de réfraction est modélisé en utilisant une somme de 3 oscillateurs de Tauc-Lorentz et les données sont ajustées en considérant un système de bi-couche incluant la rugosité de surface. Ces mesures effectuées sur les échantillons déposés sur silicium nous permettent d'accéder aux constantes optiques et en particulier à l'indice de réfraction $n$ et au coefficient d'extinction $k$ en fonction de l'énergie, voir figure 55(a).




(a)




(b)

FIGURE 55 – (a) : Indice de réfraction $n$ et coefficient d'extinction $k$ des échantillons de $Zn_xGe_{2-x}N_2$ (b) : Comparaison du coefficient d'absorption $\alpha$ de ces échantillons avec l'évolution publiée pour du GaN amorphe, issu de *Bittar et al.* [107].

Nous observons que l'indice de réfraction $n$ et le coefficient d'extinction $k$ évoluent de façon très importante en fonction de la composition. En considérant les valeurs à 3.4 eV (la bande interdite de GaN [82]), les variations de $k$ et $n$ vont respectivement de 0.1 à 0.4 et de 2.3 à $\approx$ 2.6. Un telle variation est importante et a déjà été observée dans d'autres nitrures amorphes [108–110] et cristallins [111]. On note cependant que les valeurs de $k$ varient entre 0 et 1.2, sur une gamme légèrement moins importante que les valeurs reportées par *Misaki et al.* pour du $ZnGeN_2$ cristallin [66]. Ces résultats témoignent de la possibilité de facilement moduler les propriétés optiques de l'alliage amorphe de $ZnGeN_2$ en jouant sur sa composition, ce qui peut être utile pour différentes applications optiques.

Nous observons également qu'un épaulement apparaît vers $\approx$ 2.8 eV pour $x = 1.37$ et $x = 1.44$ (indiqué par la flèche bleue). Ceci semble illustrer un léger changement dans la structure de bande du matériau [112, 113]. Un tel changement peut être lié à une microstructure moins désordonnée pour ces échantillons, apparaissant lorsque la teneur en germanium décroît.

Le coefficient d'absorption $\alpha$ est déduit des résultats d'ellipsométrie en utilisant l'équation $\alpha = 4\pi k/\lambda$ et son évolution est représentée sur la figure 55(b). Celle-ci se situe dans la même gamme que celle rapportée pour le GaN amorphe [107], particulièrement pour les échantillons avec $x = 0.97$ et $x = 1.09$.

À partir des données expérimentales obtenues en ellipsométrie et en spectroscopie UV-Visible, nous déterminons l'énergie de la bande interdite optique $E_{04}$, voir figure 56. Quelle que soit la méthode utilisée, nous observons que la bande interdite optique dépend linéairement de la composition de l'alliage. Cette évolution de la bande interdite peut évidemment être due au changement de composition, mais également à des modifications de la microstructure de l'alliage. On voit que l'échantillon avec $x = 0.97$ (c'est-à-dire Zn/Ge $\approx$ 1) a une bande interdite légèrement inférieure à celle que l'on trouve dans la littérature pour du $ZnGeN_2$ cristallin, ce qui peut être dû à l'existence de zones d'Urbach dans la structure de bande du matériau [114]. Nous étudions pour cela le comportement de la bande d'Urbach afin de clarifier ce point. Les énergies d'Urbach déterminées pour cette série d'échantillons sont représentées sur la figure 57, et sont considérablement plus basses que les valeurs rapportées pour des couches minces de GaN amorphes déposées en pulvérisation cathodique qui sont de l'ordre de 1.44 - 1.89 eV [102]. Une baisse de l'énergie d'Urbach est observée lorsque la teneur en germanium diminue. Ceci indique que la zone d'Urbach devient moins large et que la structure du matériau tend vers un état moins désordonné lors-

qu'il y a moins de germanium, ce qui est en cohérence avec l'observation de l'apparition d'un épaulement sur l'indice de réfraction $n$ (figure 55). Ce résultat est également en accord avec l'interprétation des résultats de diffraction X et le fait que le nitrure de germanium est identifié comme étant probablement responsable de la mauvaise cristallinité des échantillons.

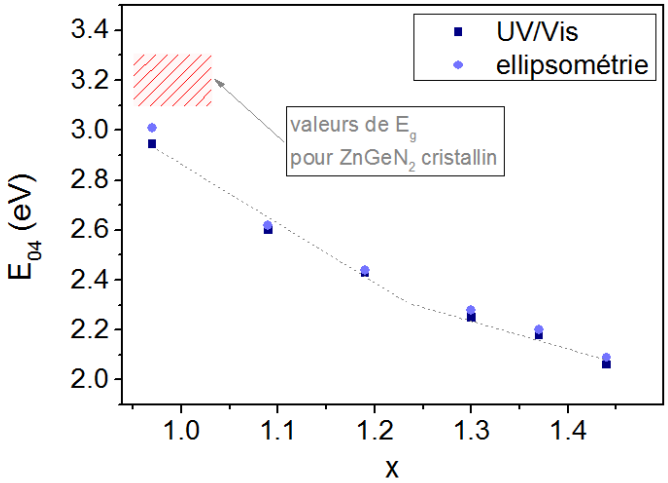



FIGURE 56 – Évolution de $E_{04}$ en fonction de la composition issue des deux méthodes (transmittance optique et ellipsométrie). La zone marquée en rouge correspond aux valeurs de la littérature de $E_g$ pour du $ZnGeN_2$ cristallin [4, 59, 61, 63, 65]. La ligne pointillée sert à guider l'œil.

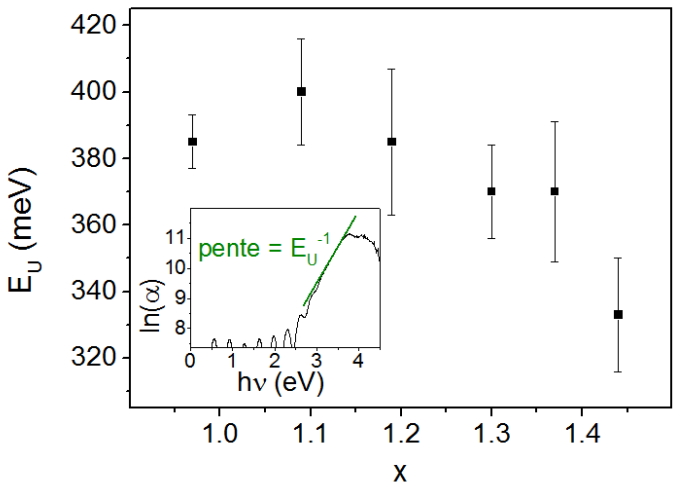



FIGURE 57 – Évolution de l'énergie d'Urbach en fonction de la teneur en zinc. **Insert :** Fit de la partie linéaire (en vert) de ln $(\alpha)$ pour l'échantillon avec $x = 0.97$ permettant de déterminer son énergie d'Urbach $E_U$. Les oscillations entre 0.5 et 3 eV sont dues aux effets d'interférence dans les données de transmittance lorsque $\alpha = 0$, ainsi qu'aux singularités puisque ln $(0)$ n'est pas défini. Les valeurs chutent à partir de 3.8 eV, lorsque la limite du détecteur du spectromètre est atteinte.

## 3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'évolution des propriétés de couches minces de nitrure de zinc germanium amorphes en fonction de leur composition. Comme nous l'indiquent les analyses en diffraction X, le matériau est amorphe et nous mesurons une valeur de bande interdite réduite par rapport à sa forme cristalline probablement due à la présence de queues de bande. La structure du matériau semble néanmoins s'améliorer vers un état moins désordonné lorsque l'on augmente la teneur en zinc, comme en témoignent l'apparition d'un épaulement sur l'indice de réfraction $n$ et la décroissance de l'énergie d'Urbach $E_U$ à partir de $x = 1.3$.

Nous allons voir dans la partie suivante comment le changement de certains paramètres expérimentaux d'élaboration a permis d'obtenir des échantillons cristallins. Une étude de leurs propriétés sera également proposée.

# 4 $ZnGeN_2$ cristallin

## 4.1 Démarche expérimentale

Le changement de certains paramètres méthodologiques ainsi que certaines modifications sur l'équipement d'élaboration ont permis de mieux maîtriser le procédé et d'obtenir des films cristallisés. Le premier changement a été le déplacement de la jauge de pression Baratron® qui est la jauge principale de mesure de pression à l'intérieur de l'enceinte. En effet, au début des travaux, sa position était en haut de l'enceinte de dépôt, voir figure 58. Les valeurs de pression mesurées à cet endroit (et donc communiquées au logiciel de contrôle de la machine) n'étaient pas pertinentes pour le processus de dépôt du fait de la distance de la jauge à l'arrivée du flux de gaz et du groupe de pompage. C'est pourquoi il a été décidé de rapprocher la jauge des cathodes et de l'arrivée et évacuation du flux de gaz. Ceci permet une lecture plus pertinente de la pression.

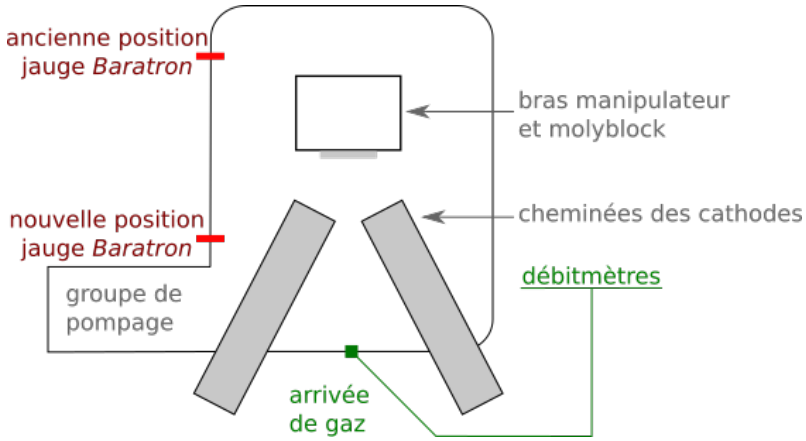



FIGURE 58 – Représentation schématique des positions de la jauge de pression Baratron® sur l'enceinte de dépôt.

Un changement de méthode qui a eu lieu au même moment que le déplacement de la jauge Baratron® a été d'ajuster la pression à l'intérieur de l'enceinte en fixant une position de la vanne, au lieu d'imposer une consigne au logiciel. En effet, en mode automatique, la position d'ouverture de la vanne est mal ajustée par le logiciel et elle varie ainsi plusieurs fois par seconde (par exemple de 40% à 60% d'ouverture). Le logiciel n'arrive pas à stabiliser le processus et la pression varie ainsi sans cesse par exemple de 1.2 à 1.4 Pa lorsque la consigne est de 1.3 Pa.

Le changement de position de la jauge de pression Baratron® a également été accompagné du remplacement du débitmètre d'azote. Le débitmètre d'origine avait une capacité de 0 à 18 sccm, et a été remplacé par un débitmètre dont la capacité varie entre 0 et 95 sccm. En effet, les dépôts amorphes présentés au chapitre 3 ont été élaborés avec le premier débitmètre et un flux maximum d'azote de 18 sccm car il était nécessaire d'avoir un débit suffisant de gaz de pulvérisation. Or un débitmètre utilisé aux limites de sa capacité n'assure pas un flux de gaz constant. La régulation de la pression était donc non seulement compromise par le mode automatique mal ajusté du logiciel, mais également par un flux instable de gaz.

Après les changements de débitmètre, de position de jauge et de mode de gestion de la pression, il est à présent possible d'élaborer des échantillons cristallins. En effet, l'élaboration de deux échantillons dans des conditions identiques de consigne (température, pression de travail et paramètres électriques) a permis d'élaborer un échantillon amorphe avant les changements décrits ci-dessus, et un échantillon cristallin après ces changements.

## 4.2 Étude structurale du $ZnGeN_2$

### 4.2.1 Diffraction des rayons X

Le $ZnGeN_2$ de cette étude cristallise selon une structure hexagonale. Les 3 pics (100), (002) et (101) autour de $2\theta = 35°$ sont caractéristiques de cette structure, voir figure 59. Le matériau est polycristallin et ne présente pas systématiquement la même orientation préférentielle.

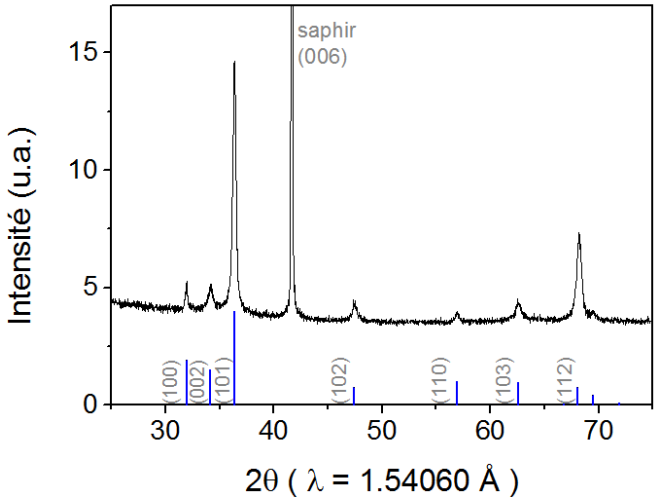



FIGURE 59 – Diffractogramme $\theta - 2\theta$ typique du $ZnGeN_2$ obtenu dans ces travaux. Nous pouvons procéder à une indexation hexagonale des pics observés (barres bleues).

La figure 60 représente le résultat d'analyse de détexturation d'un échantillon de $ZnGeN_2$ déposé sur un substrat de GaN, réalisée sur le *D8 Discover* présenté au chapitre 2. Cette analyse permet d'observer que l'orientation du film n'est pas complètement aléatoire. Nous voyons par exemple que le pic (100) a une intensité plus élevée que les autres pics et qu'elle varie avec l'angle $\chi$. Il n'y a cependant pas d'orientation préférentielle pour autant. Dans le cas d'une orientation préférentielle, l'élargissement du pic en $\chi$ serait très faible, comme c'est le cas pour les pics du substrat. Au contraire, nous voyons, toujours pour l'exemple du pic (100), que son élargissement selon $\chi$ est très étendu. Le matériau est donc texturé sans être pour autant monocristallin.

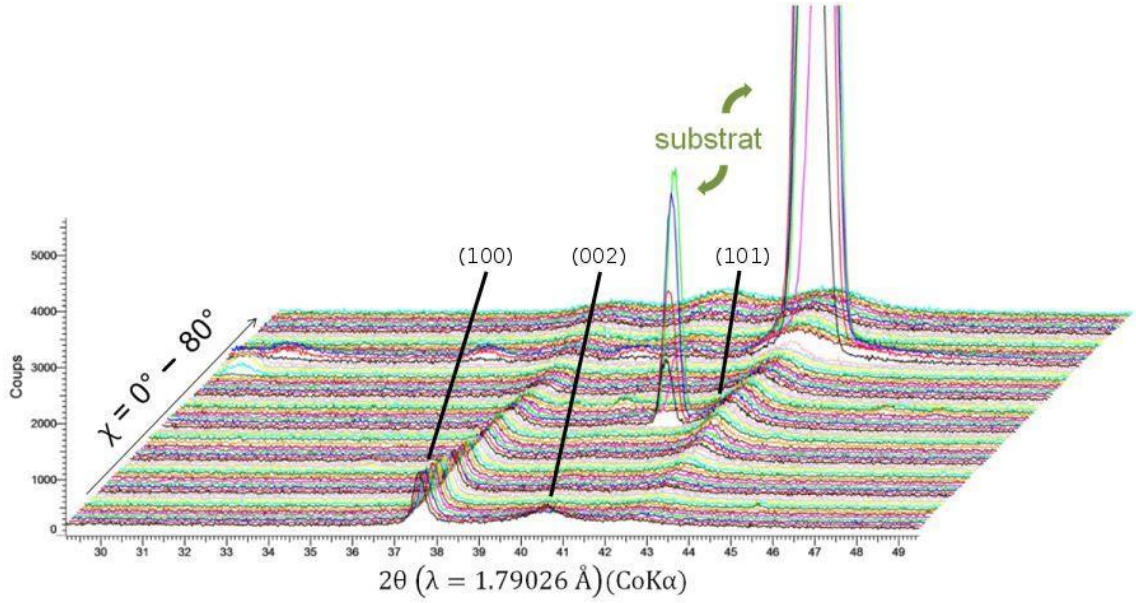



FIGURE 60 – Détexturation d'un échantillon de $ZnGeN_2$ sur GaN (diffractogrammes en asymétrique). Les deux pics très intenses et fins sont liés au substrat. Les pics (100), (002) et (101) appartiennent à l'échantillon de $ZnGeN_2$.

La figure 61 représente le diffractogramme du seul échantillon de l'étude présentant une allure différente que celle caractéristique avec 3 pics autour de $2\theta = 35°$. Un quatrième pic apparaît en effet dans cette zone (voir figure 61) et l'indexation permet de déterminer que sa structure cristalline n'est pas hexagonale mais orthorhombique.

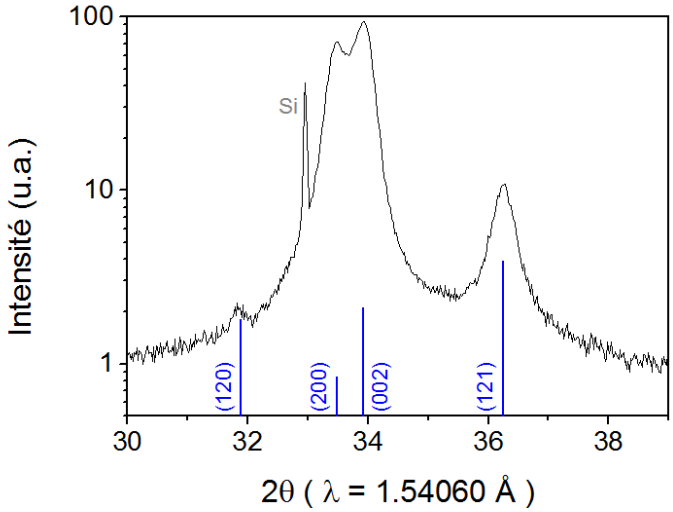



FIGURE 61 – Diffractogramme d'un échantillon orthorhombique. Les paramètres de cette maille cristalline sont $a = 5.35$ Å, $b = 6.59$ Å et $c = 5.28$ Å.

L'unique différence de conditions d'élaboration entre cet échantillon et celui dont le diffractogramme est présenté en figure 59 est le flux de gaz. Il est de 30 sccm d'azote pour ce dernier et de 18 sccm d'azote pour l'échantillon qui apparaît en structure orthorhombique. Les autres conditions d'élaboration, communes aux deux dépôts, sont les suivantes : une pression de 1.3 Pa, une température du porte-substrat s'élevant à 220°C, un courant appliqué à la cible de zinc de 0.07 A et une puissance appliquée à la cible de germanium de 115 W. Une autre différence révélée lors de la caractérisation EDX est une légère pollution au zirconium [2].

Une variation du flux de gaz de pulvérisation peut avoir une influence sur les mécanismes de dépôt et donc possiblement sur la structure, car c'est le flux qui détermine la durée de présence du gaz réactif à l'intérieur de l'enceinte au cours du dépôt. À une même pression, un flux plus élevé signifie que plus de gaz circule dans l'enceinte et que les espèces ionisées sont rapidement renouvelées. Un flux plus bas résulte ainsi en une présence plus longue du gaz réactif dans l'enceinte.

Pour étayer cette hypothèse, une étude est menée concernant l'influence du flux d'azote sur la cristallinité du dépôt dans des conditions par ailleurs identiques. Les dépôts sont élaborés à une température de substrat de 220°C, avec un courant de 0.07 A sur le zinc et une puissance de 115 W sur le germanium. On élabore 3 dépôts dans des conditions identiques en modifiant uniquement le flux d'azote à 10 sccm, 20 sccm et 30 sccm. Afin d'élargir l'étude, ces 3 dépôts sont répétés à des pressions de 0.5 Pa, 1.3 Pa et 2.0 Pa. Nous obtenons ainsi 9 échantillons que nous classons en fonction de la pression de travail. Leur composition est indiquée dans le tableau 8. La composition évolue avec la pression, puisque le rendement de pulvérisation de chaque élément varie entre autres en fonction de la pression, mais la composition reste constante lorsque l'on varie le flux.

| Pression | Zn/(Zn+Ge) | Ge/(Zn+Ge) |
|---|---|---|
| 0.5 Pa | 60 at% | 40 at% |
| 1.3 Pa | 51 at% | 49 at% |
| 2.0 Pa | 35 at% | 65 at% |

TABLE 8 – Teneur en éléments métalliques des échantillons élaborés à différentes pressions. Le changement du flux n'a pas d'impact sur la composition.

2. Le zirconium et le molybdène étant également utilisés dans l'enceinte de dépôt pour d'autres études, une attention particulière a été apportée à la présence ou absence de pics de ces éléments dans les spectres EDX. Pour cet échantillon, un petit pic de zirconium est observé, bien qu'il soit de trop faible intensité pour permettre sa quantification.

L'étude des diffractogrammes de ces échantillons indique que la nature de leur structure cristalline ne dépend pas de la variation du flux de gaz. Nous obtenons uniquement des échantillons que nous pouvons indexer selon une maille hexagonale, voir figures 62 et 63. Les paramètres de maille varient légèrement avec la variation de composition : à Zn/Ge = 60/40, ils sont de $a$ = 3.23 Å et $c$ = 5.23 Å et diminuent pour Zn/Ge = 51/49 à $a$ = 3.22 Å et $c$ = 5.21 Å. À 2.0 Pa, les échantillons ne sont pas cristallisés (figure 64). Il se peut que les flux soient trop faibles pour atteindre 2.0 Pa avec stabilité. Il est également possible que la teneur élevée en germanium rende plus difficile la cristallisation du matériau, puisque nous savons que le nitrure de germanium cristallise très difficilement [101].

Des tentatives de reproduction de l'échantillon orthorhombique dans des conditions d'élaboration identiques n'ont pas abouti, ce qui laisse penser que la structure orthorhombique observée est peut-être favorisée par le dopage en zirconium. Une étude structurale plus approfondie de cet échantillon est prévue au synchrotron.

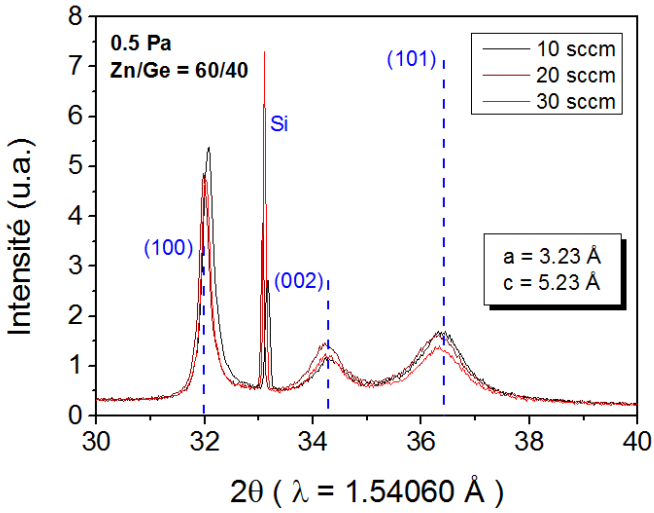



FIGURE 62 – Diffractogrammes d'échantillons élaborés à une pression de 0.5 Pa, à 3 flux d'azote différents. Les autres conditions de dépôt sont identiques.

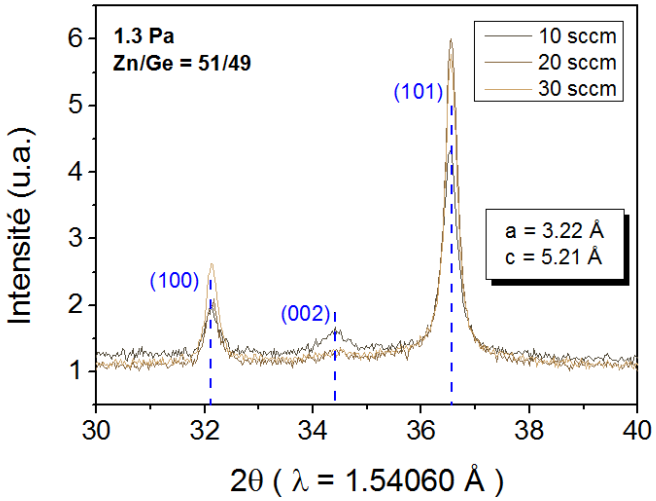



FIGURE 63 – Diffractogrammes d'échantillons élaborés à une pression de 1.3 Pa, à 3 flux d'azote différents. Les autres conditions de dépôt sont identiques. Ces diffractogrammes ont été acquis en asymétrique sur un diffractomètre *Empyrean* de *Panalytical* au CEA-LETI avec un faisceau Cu K$\alpha$.

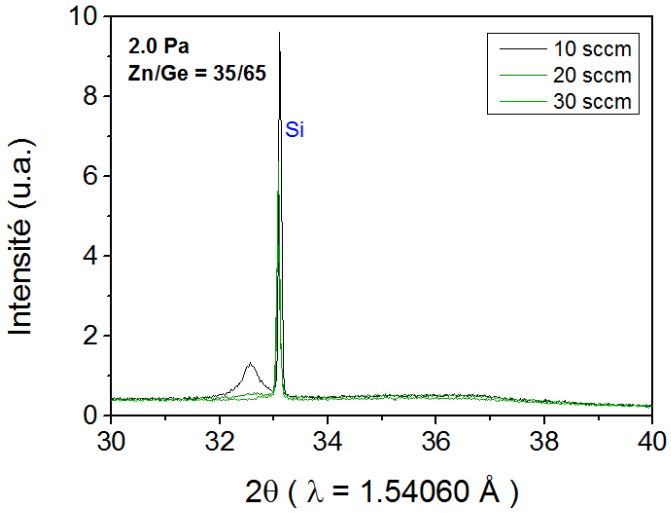



FIGURE 64 – Diffractogrammes d'échantillons élaborés à une pression de 2.0 Pa, à 3 flux d'azote différents. Les autres conditions de dépôt sont identiques. Une indexation cristalline ne semble pas pertinente et nous ne fournissons donc pas de paramètres de maille.

### 4.2.2 Effet du mélange de gaz, de la température et du substrat

#### Mélange de gaz

Une approche qui peut avoir un impact sur la structure cristalline est l'ajout d'une faible quantité d'argon dans le gaz de pulvérisation. Le mélange de gaz peut modifier la composition des ions rétrodiffusés. L'introduction d'argon plus lourd ($m_{Ar}$ = 39.95 u contre $m_N$ = 14.01 u) devrait générer *a priori* une fraction d'ions réfléchis moins importante qu'en travaillant à l'azote pur et apporter ainsi moins d'énergie extérieure sur le substrat. Afin de s'assurer de la nitruration du matériau et éviter la pulvérisation d'éléments métalliques (problématique évoquée en 2.3.3), le mélange argon/azote est choisi en fonction de l'observation faite sur la figure 46. Pour rappel, un mélange de $f_{N_2}/(f_{N_2} + f_{Ar})$ = 0.78 permettait de nitrurer le germanium, alors qu'un mélange avec $f_{N_2}/(f_{N_2} + f_{Ar})$ = 0.64 était à la limite de la nitruration. En toute sécurité, un mélange de 10 sccm Ar + 30 sccm $N_2$ ($f_{N_2}/(f_{N_2} + f_{Ar})$ = 0.75) a ainsi été choisi pour les dépôts qui ne sont pas faits uniquement à l'azote. Ce ratio Ar:$N_2$ de 1:3 est analogue à celui utilisé par *Coronel et al.* [78] pour leur élaboration par pulvérisation cathodique du $ZnGeN_2$.

Aucune modification de la structure cristalline ni même pour les ratios d'intensité des pics (100), (002) et (101) n'a cependant été observée en diffraction X avec ce changement de gaz de pulvérisation.

#### Effet de la température

L'effet de la température sur la cristallinité du matériau est également étudié. Nous élaborons pour cela 3 dépôts dans des conditions identiques mais à des températures de porte-substrat différentes qui sont 270 °C, 380°C et 450°C. Le mélange de gaz est de 10 sccm d'argon et 30 sccm d'azote, la pression est de 0.5 Pa et la puissance appliquée à la cible de germanium est de 100 W. Le courant de zinc est adapté de manière à obtenir un échantillon stœchiométrique, voir tableau 9. Cela peut paraître surprenant d'obtenir approximativement la même composition à deux températures différentes (270°C et 380°C) sans avoir à adapter le courant sur la cible de zinc, mais l'échantillon élaboré à 270°C n'est pas issu de la même campagne d'élaboration que les deux autres. En effet, les paramètres extérieurs tels que les interventions sur l'enceinte de pulvérisation ou l'usure des cibles modifient le procédé d'élaboration et donc la composition des échantillons d'une campagne à l'autre.

| Température | courant zinc | Zn/(Zn+Ge) |
|---|---|---|
| 270°C | 0.07 A | 52 at% |
| 380°C | 0.07 A | 49 at% |
| 450°C | 0.11 A | 50 at% |

TABLE 9 – Ajustement du courant sur la cible de zinc pour élaborer du $ZnGeN_2$ stœchiométrique en température.

La figure 65 représente les diffractogrammes de ces échantillons. Le paramètre *a* augmente légèrement pour le dépôt à 450°C. L'augmentation de la température ne semble pas améliorer la cristallinité des dépôts (la largeur des pics étant sensiblement la même), si ce n'est que les pics (100) et (101) deviennent moins intenses en faveur du pic (002) qui semble devenir l'orientation préférentielle de croissance.

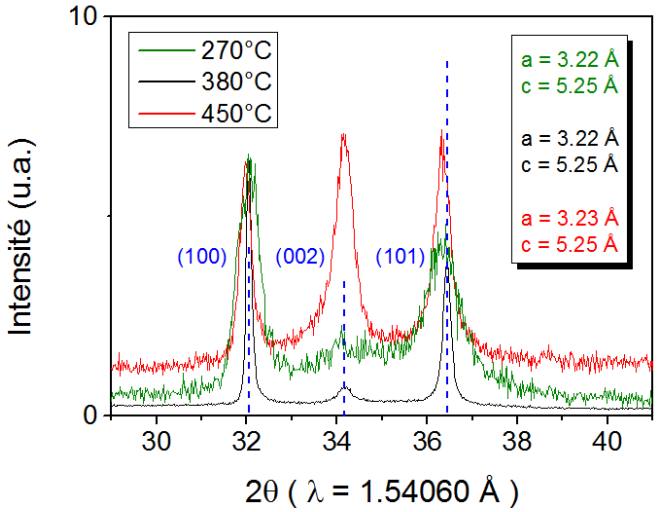


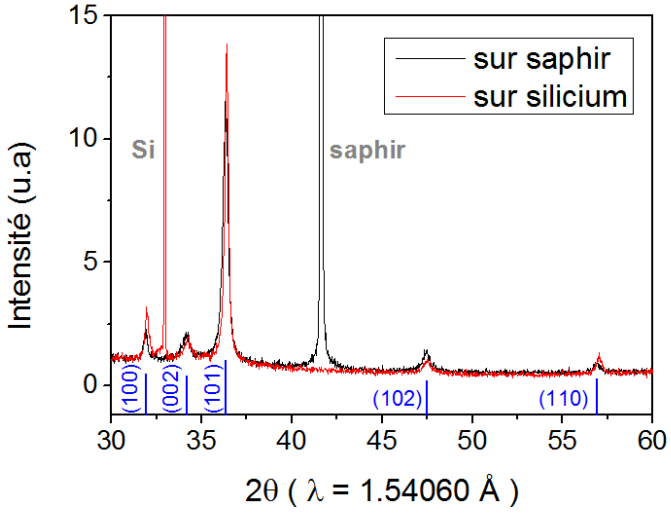

FIGURE 65 – Diffractogrammes d'échantillons de $ZnGeN_2$ élaborés à 270°C, 380°C et 450°C. Les intensités des 3 courbes ont été ajustées au pic (100) de manière à pouvoir comparer les intensités des pics. Le rapport signal sur bruit est particulièrement faible pour la courbe verte car cette mesure a été réalisée avec une source de rayons X plus ancienne et émettant avec un signal moins intense. Cet effet est d'ordre uniquement expérimental.

### Effet du substrat

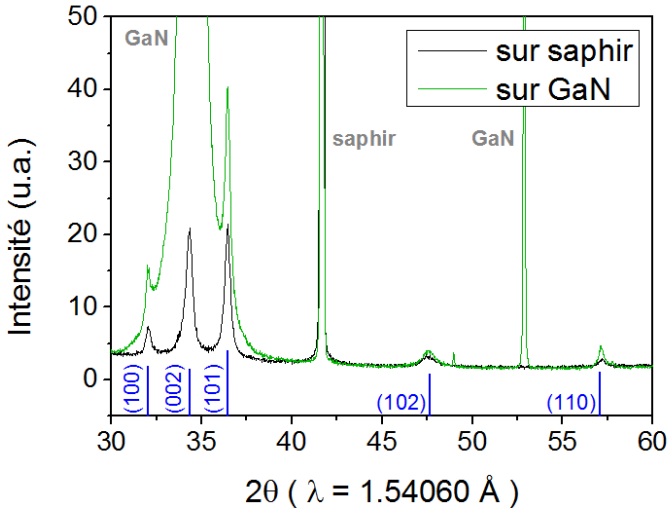
Comme les dépôts sont élaborés sur différents substrats, il est possible d'étudier l'effet du substrat sur la structure cristalline du matériau. Il ne semble cependant pas y en avoir, comme nous pouvons le constater à titre d'exemple sur les figures 66(a) et (b). Elles représentent les diffractogrammes d'un même échantillon déposé sur substrat de silicium et substrat de saphir et d'un autre échantillon déposé sur substrat de saphir et de GaN. Les conditions d'élaboration de ces échantillons sont les suivantes : un courant de 0.07 A est appliqué sur la cible de zinc et une puissance de 115 W sur la cible de germanium. La pression de travail est de 1.3 Pa et la température du porte-substrat est de 220°C.

Alors que les conditions d'élaboration sont les mêmes, les diffractogrammes des échantillons sur saphir en figure 66(a) et (b) ne présentent pas les mêmes rapports d'intensité des pics (100), (002) et (101). En effet, comme nous le verrons dans la partie 5.2 en évaluant le coefficient de texture de Harris $TC_{hkl}$, deux dépôts de $ZnGeN_2$ élaborés dans des conditions identiques semblent ne pas nécessairement cristalliser de la même manière.

Un seul échantillon de cette étude semble présenter une différence d'orientation cristalline en fonction du substrat. Ses conditions d'élaboration sont les suivantes : un courant de 0.09 A est appliqué sur la cible de zinc et une puissance de 100 W sur la cible de germanium. La pression de travail est de 0.5 Pa et la température du porte-substrat est de 380°C. Les diffractogrammes de cet échantillon sur deux substrats différents sont représentés en figure 67(a). Tandis que sur saphir, seuls les pics (100) et (101) sont présents, on voit apparaître sur l'échantillon déposé sur GaN un pic (002) correspondant au $ZnGeN_2$ qui se superpose avec le pic (002) du GaN. La contribution du pic (002) du $ZnGeN_2$ est obtenue par déconvolution des deux pics et est reportée en figure 67(b). Ce pic est très intense par rapport aux pics (100) et (101). Ce pic n'apparaissant pas sur l'échantillon déposé sur substrat de saphir, il est possible que le GaN favorise la croissance du $ZnGeN_2$ selon l'orientation [002] grâce au très faible désaccord de maille entre le GaN et le $ZnGeN_2$ présenté en partie 1.1. C'est la raison pour laquelle dans la partie suivante, nous allons observer l'interface entre ces deux matériaux au moyen d'imagerie en ultra-haute résolution dans un microscope électronique à transmission.

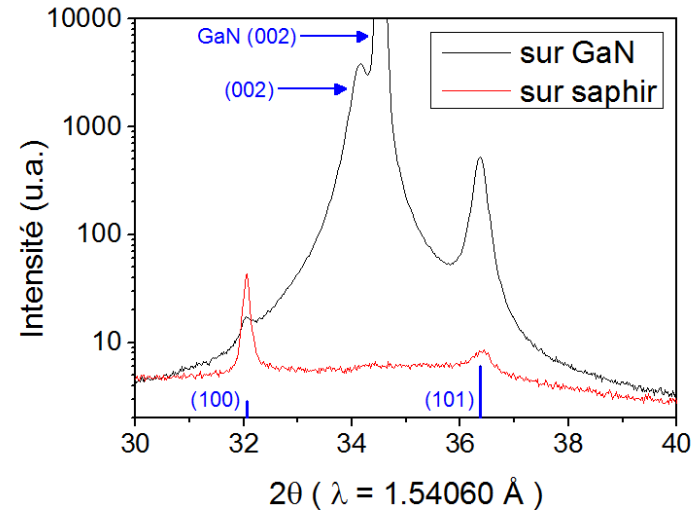



(a)

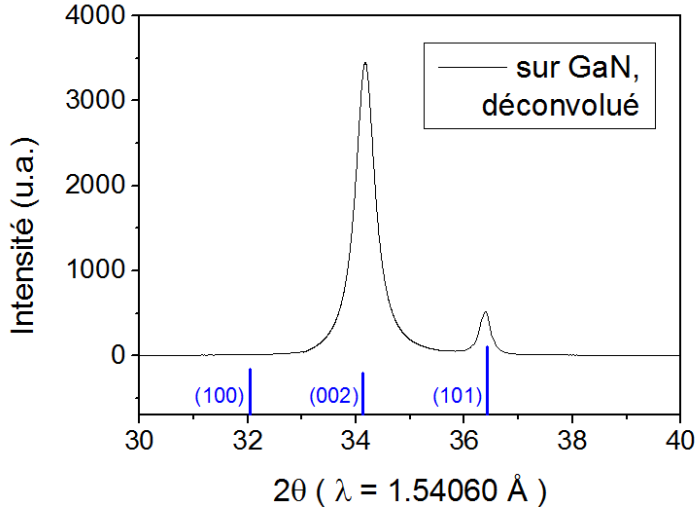



(b)

FIGURE 66 – Diffractogrammes d'échantillons déposés sur silicium (en rouge), sur saphir (en noir) et sur GaN (en vert). Les positions des pics de diffraction et leurs intensités sont identiques pour un même dépôt sur différents substrats. Pour l'échantillon déposé sur GaN, le pic (002) du $ZnGeN_2$ n'est pas visible car il se confond entièrement dans le pic du substrat.




(a)




(b)

FIGURE 67 – (a) : Diffractogrammes d'un même dépôt sur saphir et sur GaN. L'échantillon sur substrat de GaN présente une contribution (002). (L'échelle est logarithmique afin de mieux visualiser les pics dont les intensités sont très différentes.) (b) : Pic (002) de l'échantillon, obtenu par déconvolution des pics (002) du GaN et de l'échantillon.

### 4.2.3 Microscopie électronique à transmission

La microscopie électronique à transmission (MET) est effectuée dans un microscope *ARM200* doublement corrigé de la marque *Jeol*. Ce microscope permet de faire de l'imagerie en ultra-haute résolution. Les échantillons sélectionnés pour cette analyse sont tous déposés sur substrat de GaN afin d'observer plus particulièrement l'interface entre le GaN et le $ZnGeN_2$.

Les trois premiers échantillons observés ont été réalisés dans des conditions très proches (voir tableau 10) ; seule la durée d'élaboration et donc l'épaisseur varie.

| | | | |
|---|---|---|---|
| courant Zn | 0.07 A | | |
| puissance Ge | 100 W | | |
| pression | 0.5 Pa | | |
| mélange de gaz | 10 sccm Ar + 30 sccm $N_2$ | | |
| température | 230°C | 260°C | 260°C |
| durée | 45 min | 22 min | 1 min |
| épaisseur | ≈ 950 nm | ≈ 450 nm | ≈ 20 nm |

TABLE 10 – Conditions d'élaboration des trois premiers échantillons analysés en microscopie électronique à transmission.

La préparation des échantillons pour le MET est réalisée par FIB (*Focused Ion Beam*, sonde ionique focalisée). Ces lames sont préparées dans un MEB *Helios Nanolab 600i* FIB de *FEI Company*. Avant introduction dans le MEB, les échantillons sont d'abord métallisés au carbone de manière à améliorer leur conductivité et permettre une meilleure évacuation des charges. Puis, dans le MEB FIB, un premier dépôt de platine assisté électroniquement est réalisé afin de protéger la zone de l'échantillon à découper. Cette méthode permet de procéder avec précaution et sans abîmer l'échantillon mais elle est très lente. C'est la raison pour laquelle, après quelques nanomètres, le dépôt de platine est assisté par les ions gallium. La zone à découper étant à présent protégée, il est possible de commencer à graver l'échantillon avec le faisceau d'ions de manière à former la lame. Cette lame fait environ 3 µm de long pour moins de 100 nm d'épaisseur. Cette épaisseur est suffisamment faible pour qu'un flux d'électrons énergétiques puisse traverser l'échantillon et permette une analyse en microscopie électronique à transmission.

La figure 68 montre une telle lame FIB, plus particulièrement le bord de lame qui est l'endroit le plus mince.

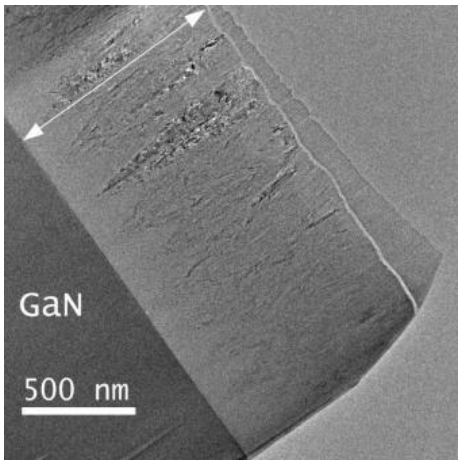
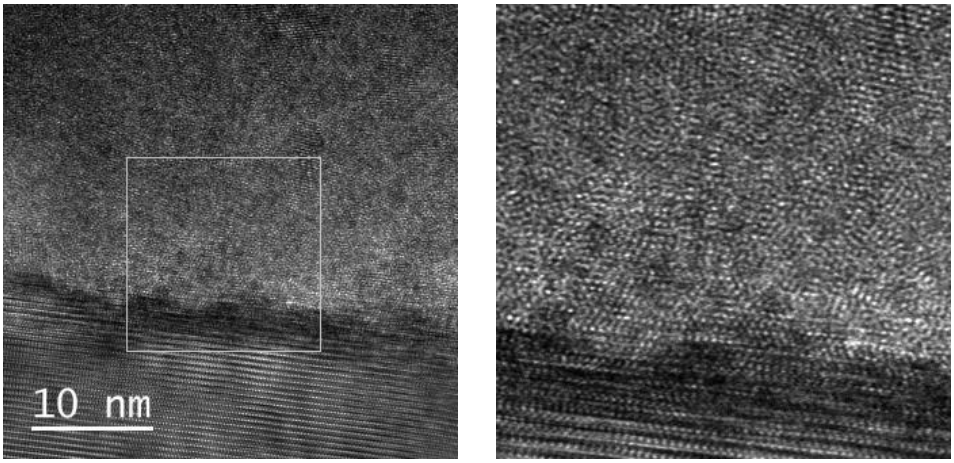



FIGURE 68 – Bord d'une lame FIB pour un échantillon de $ZnGeN_2$ de 950 nm. On observe tout d'abord le substrat GaN, puis la couche de $ZnGeN_2$ marquée par la flèche blanche. La couche plus claire et très fine correspond à la couche de carbone. La zone au-delà correspond au platine déposé pour protéger le matériau au moment de la découpe de la lame FIB.

### Échantillon de $ZnGeN_2$ "épais" ($\approx$ 1 $\mu$m)

Le premier échantillon étudié (lame FIB représentée en figure 68) a une épaisseur de $\approx$ 950 nm ; ses conditions d'élaboration se trouvent dans le tableau 10. L'analyse de détexturation aux rayons X de cet échantillon est représentée en figure 60. Nous pouvons voir sur la figure 68 l'apparition de colonnes de croissance en forme de cône qui ne commencent pas pour la plupart directement à l'interface avec le GaN. La coupe transverse de la lame FIB ne traverse certainement pas tous les cônes de croissance en leur centre et c'est la raison pour laquelle nous ne pouvons pas dire avec certitude où se fait la germination de ces colonnes. La zone intermédiaire observée entre le substrat de GaN et le début de croissance des colonnes présente une structure mélangeant amorphe et zones nanocristallines que nous pouvons observer sur la figure 69.

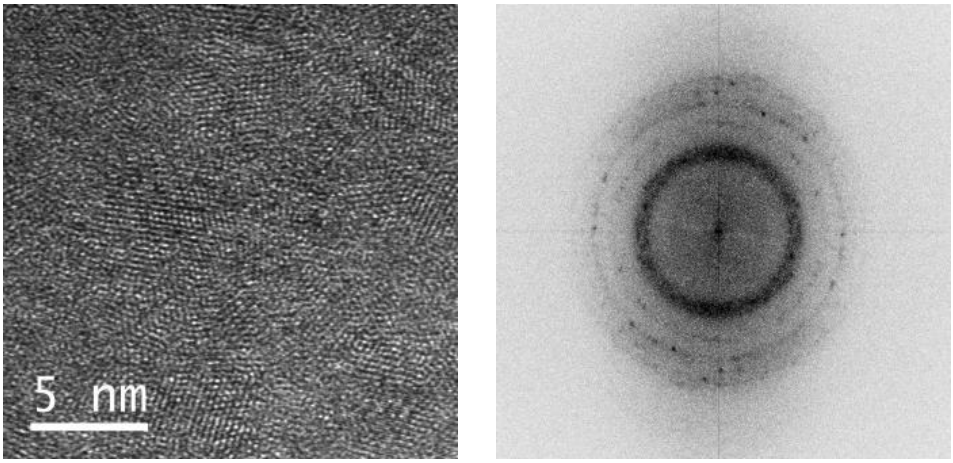



(a) (b)

FIGURE 69 – Observation des premiers nanomètres de croissance du $ZnGeN_2$. Proche de l'interface avec le GaN, la structure du matériau est un mélange d'amorphe et de zones nanocristallisées. À droite : zoom de la zone marquée par le carré gris.

Nous voyons également sur la figure 69 que la surface du GaN n'est pas plane. Cette observation nous indique que la préparation au HF du substrat telle que nous l'avons faite ne permet visiblement pas de préparer une surface de GaN adaptée à une croissance en épitaxie.

En s'éloignant du substrat mais en restant toujours dans la zone intermédiaire entre le substrat de GaN et les colonnes de croissance en forme de cône, des cristallites plus distinctes et de quelques nanomètres de diamètre se forment, sans cependant présenter d'orientation particulière, voir figure 70(a). Une transformée de Fourier rapide (FFT, *Fast Fourier Transform*) de la zone observée (figure 70(b)) permet d'obtenir une image similaire à ce que l'on aurait pu obtenir en faisant un cliché de diffraction au même endroit. L'anneau large et diffus est caractéristique de la partie amorphe de la zone. Les anneaux plus fins et constitués de quelques spots de diffraction indiquent une structure cristallisée et polycristalline, sans orientation préférentielle.




(a) (b)

FIGURE 70 – (a) : Observation de cristallites de tailles nanométriques présentes dans la zone intermédiaire entre le substrat de GaN et les colonnes de croissance. (b) : Transformée de Fourier rapide de cette zone.

Sur l'image de la figure 71 réalisée en champ clair, nous pouvons observer le début de croissance d'une colonne entourée de matière amorphe et nanocristalline.

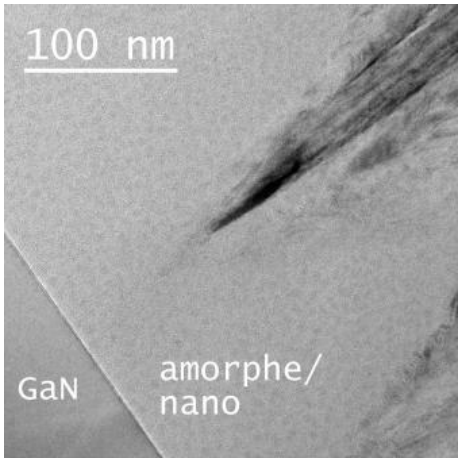



FIGURE 71 – Observation en champ clair du début d'une colonne. La matière qui l'entoure semble amorphe et nanocristalline.

Les colonnes de croissance semblent être des constructions cristallines comme l'indique l'organisation périodique des atomes de la colonne au centre de la figure 72. Cette image met également en évidence la désorientation entre colonnes adjacentes. En effet, si la colonne du milieu (zone b) est orientée, les zones (a) et (c) correspondant aux colonnes adjacentes ne présentent pas la même orientation cristallographique, comme en témoignent les FFT de ces trois zones (figure 73).

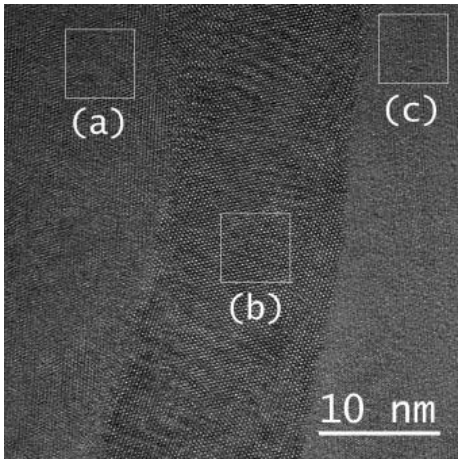
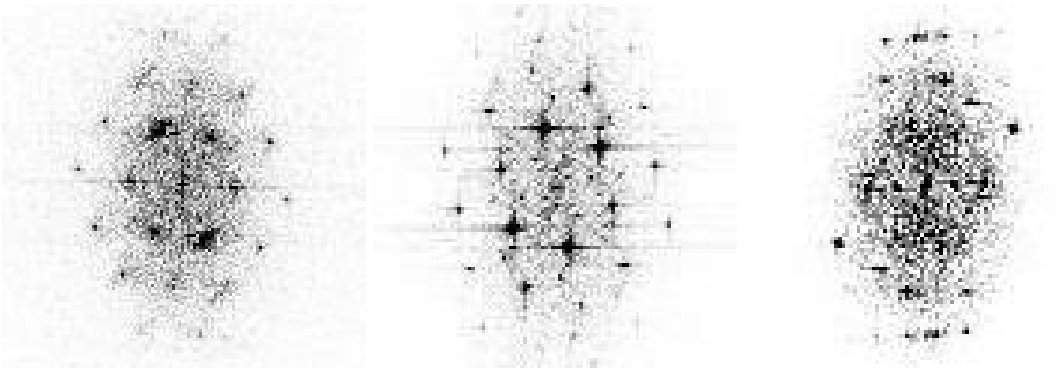


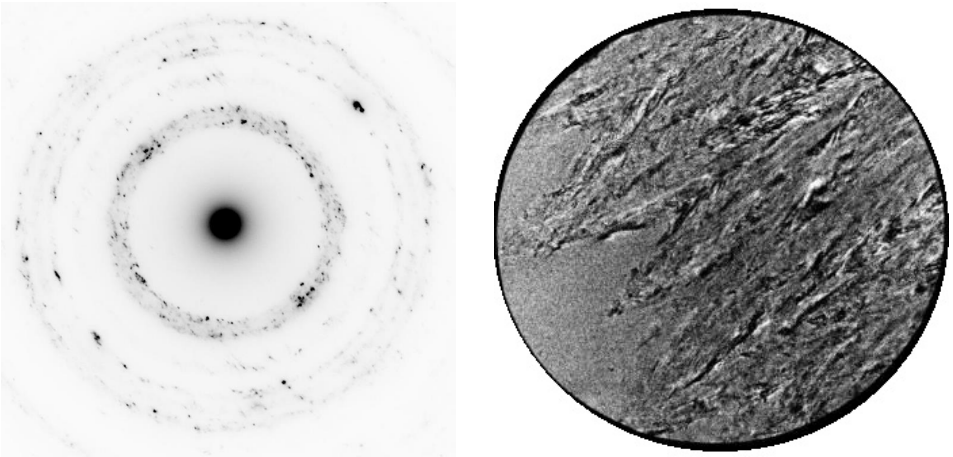

FIGURE 72 – Observation des colonnes de croissance. Une FFT est faite sur les 3 zones indiquées, voir figure 73.



(a) (b) (c)

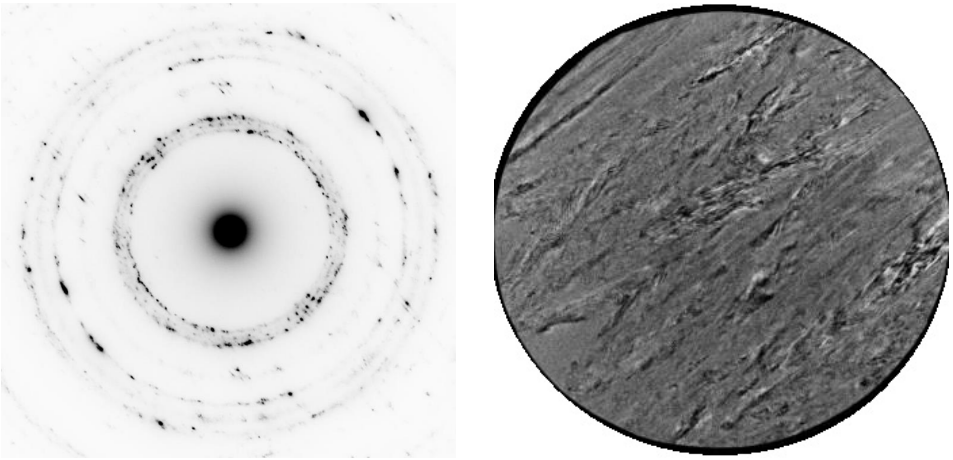
FIGURE 73 – FFT sur les trois zones définies en figure 72.

Il est également possible de faire des clichés de diffraction in situ directement pendant l'observation de l'échantillon. Un premier cliché est réalisé dans une zone qui présente des débuts de colonnes (figure 74). Ce cliché présente des anneaux qui sont difficiles à distinguer et plutôt larges et diffus. On peut néanmoins distinguer des spots qui s'arrangent en cercle. Nous sommes donc bien en présence de matière nanocristalline et amorphe qui se superpose à un signal de matière polycristalline. Un deuxième cliché est fait plus loin du substrat, dans une zone uniquement colonnaire (figure 75). Les anneaux sont à présent plus distincts et la structure des colonnes est donc bien polycristalline.



(a) (b)

FIGURE 74 – (a) : Cliché de diffraction et (b) : imagerie de la zone observée (début de croissance des colonnes cristallines et matière amorphe et nanocristalline (zone d'un gris plus clair et régulier)).



(a) (b)

FIGURE 75 – (a) : Cliché de diffraction et (b) : imagerie de la zone observée (constituée uniquement de colonnes).

Une simulation des anneaux de diffraction pour une maille hexagonale ayant les paramètres $a$ = 3.23 Å et $c$ = 5.25 Å peut être effectuée, et la comparaison des résultats expérimentaux précédents avec les résultats théoriques de cette simulation est reportée en figure 76. Le très bon accord expérience/simulation indique que l'échantillon cristallise bien selon une maille hexagonale comme l'indiquent également les résultats de diffraction des rayons X. On observe clairement les 3 premiers anneaux qui correspondent aux plans (100), (002) et (101) et aux 3 pics caractéristiques visibles en diffraction des rayons X.

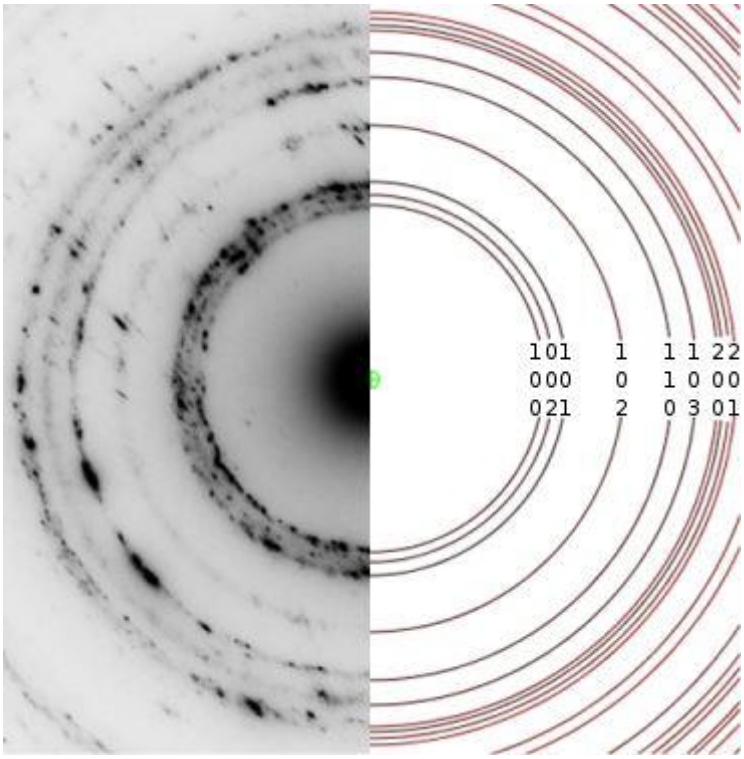



FIGURE 76 – Comparaison des anneaux de diffraction expérimentaux de la figure 75(a) (à gauche) et théoriques (à droite) avec les familles de plans auxquels ils correspondent.

### Échantillon de $ZnGeN_2$ "moyen" ($\approx$ 450 nm)

Le prochain échantillon étudié en MET a une épaisseur de $\approx$ 450 nm ; ses conditions d'élaboration se trouvent dans le tableau 10. Le bord de la lame FIB de cet échantillon est représenté en figure 77.

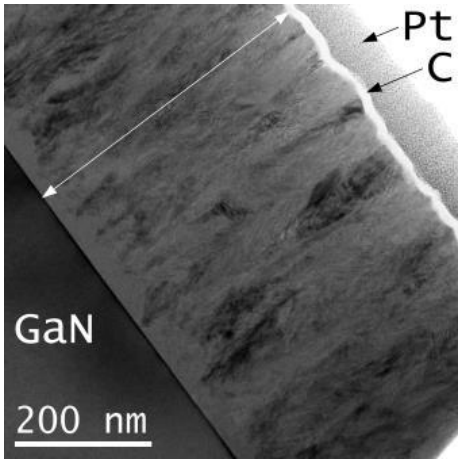



FIGURE 77 – Lame FIB d'un échantillon de $ZnGeN_2$ de 450 nm (marqué par la flèche blanche).

La figure 78 nous permet d'observer que, proche de l'interface avec le substrat, il y a très localement des zones assez bien cristallisées qui coexistent avec des zones moins ordonnées.

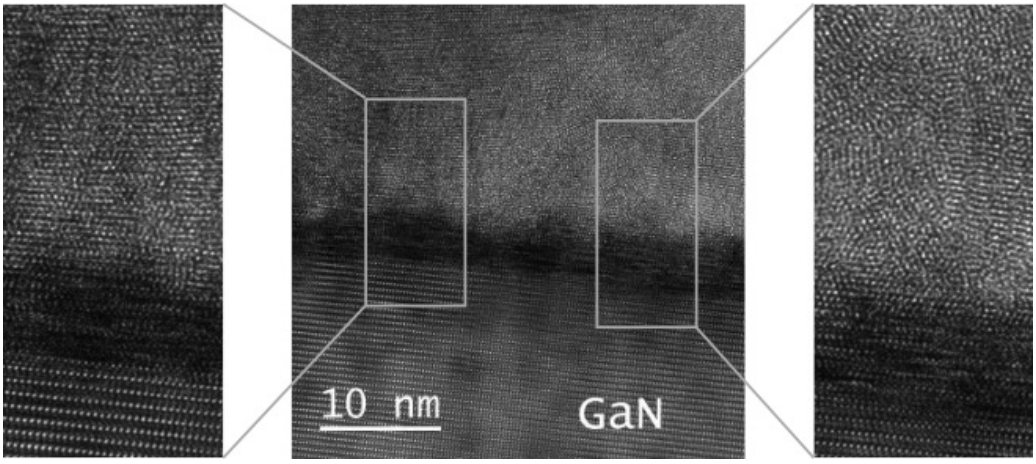



FIGURE 78 – Observation de l'interface GaN/$ZnGeN_2$ avec un zoom sur une zone cristallisée et un zoom sur une zone moins ordonnée.

Ici encore, nous observons que l'interface entre le GaN et le $ZnGeN_2$ n'est pas plane (zone sombre sur la figure 78). La préparation au HF ne permet pas de préparer une surface plane et nette et il est difficile de déterminer précisément où s'arrête le substrat et où commence le dépôt.

La figure 79 montre le début d'une colonne de croissance cristalline qui semble être en contact avec le substrat.

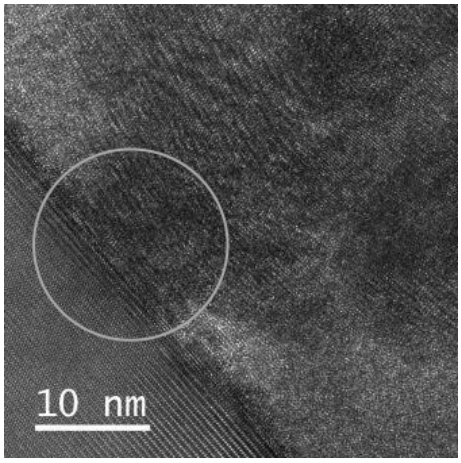
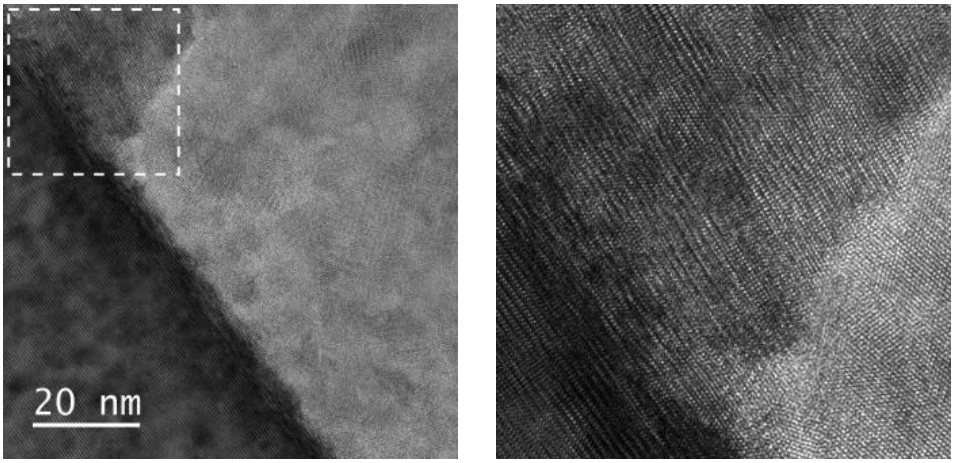


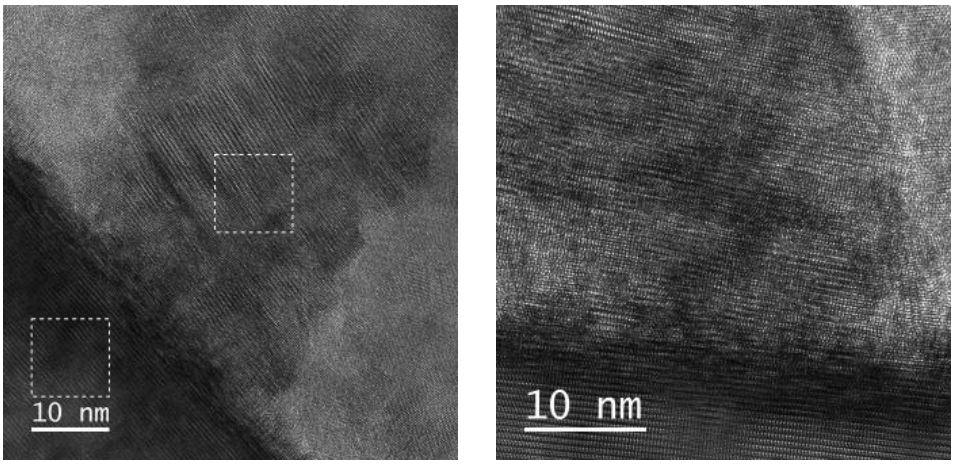

FIGURE 79 – Début de croissance sous forme de colonne à l'interface avec le substrat GaN (zone marquée par le cercle gris).

D'autres observations à des endroits différents ont également révélé un début de croissance cristallin des colonnes directement sur le substrat de GaN (figures 80 et 81). Ces zones où le $ZnGeN_2$ semble prendre pied sur le GaN sont très localisées et entourées le plus souvent par des zones très étendues ne présentant aucune relation d'orientation avec le substrat de GaN (figures 80(a) et 81(a)). Les figures 80(b) et 81 semblent cependant révéler une "quasi-épitaxie" du $ZnGeN_2$ sur le GaN. La FFT permet de souligner cette observation. La figure 82 représente une FFT d'une zone du substrat de GaN et une FFT d'une zone qui paraît épitaxiée (ces deux zones sont représentées par les carrés blancs en figure 81(a)). Les motifs de diffraction sont très semblables même si la maille de $ZnGeN_2$ paraît être légèrement tournée par rapport à celle du GaN. En effet, la ligne en pointillés gris représente la direction de la FFT du GaN et permet d'identifier une différence d'orientation de 7° entre les deux motifs.



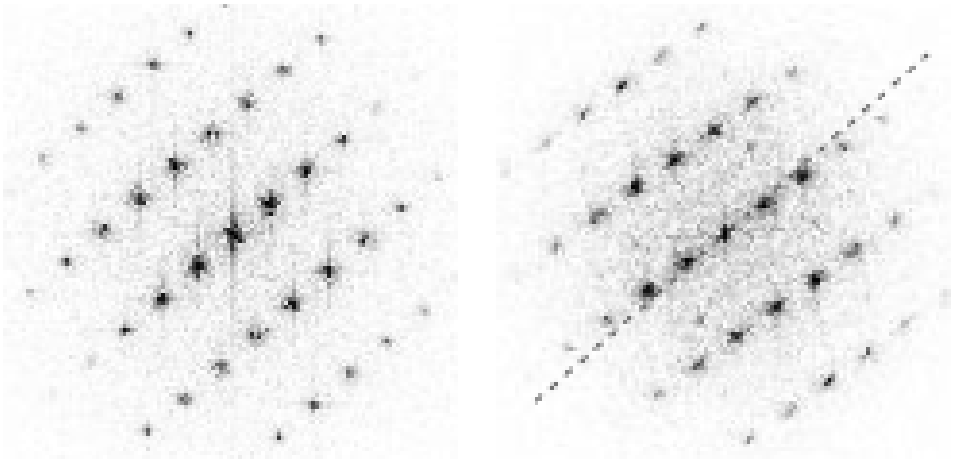

(a) (b)

FIGURE 80 – Juxtaposition d'une zone présentant un début de croissance cristalline du $ZnGeN_2$ directement sur le substrat de GaN (zone encadrée) avec une zone beaucoup plus étendue et moins ordonnée. (b) : Zoom sur la zone encadrée qui semble révéler la "quasi-épitaxie" du $ZnGeN_2$ sur le GaN.




(a) (b)

FIGURE 81 – Deux différentes zones présentant un début de croissance cristalline du $ZnGeN_2$ directement sur le substrat de GaN. L'orientation de l'image n'est pas la même sur les deux figures. Les carrés blancs en (a) sont les zones dont une FFT est faite en figure 82.



(a) (b)

FIGURE 82 – FFT de zones de la figure 81(a) : à gauche une FFT du substrat de GaN et à droite une FFT de la zone cristalline de $ZnGeN_2$. La ligne en pointillés indique l'orientation du substrat.

Du côté opposé, près de la surface, le matériau présente de larges zones cristallisées, voir figure 83.

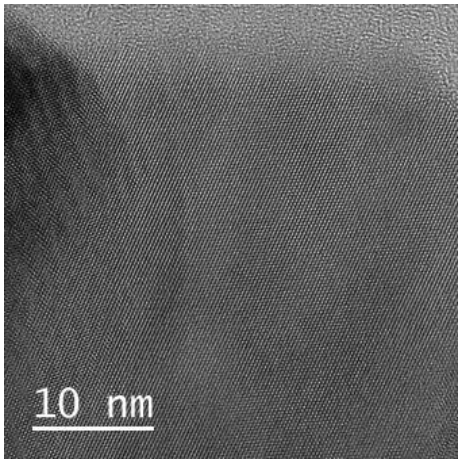
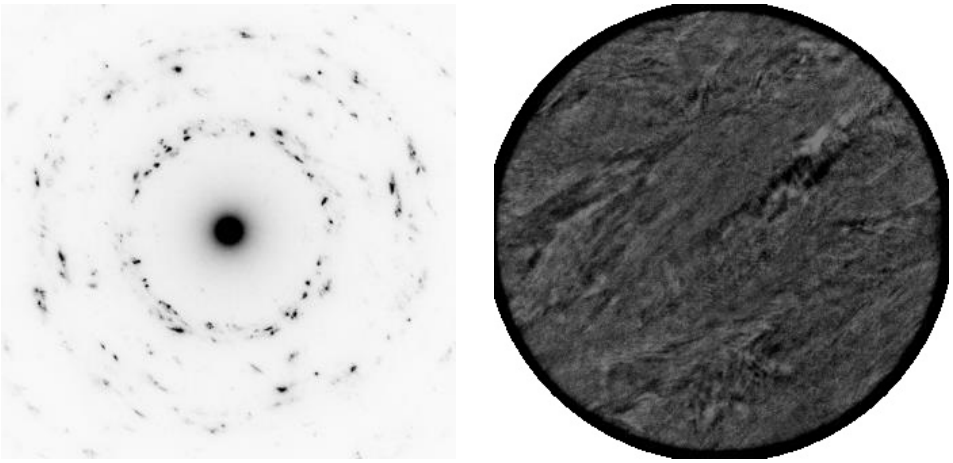



FIGURE 83 – Zone cristallisée à la surface du film. La zone claire tout en haut de l'image correspond au carbone.

Un cliché de diffraction est effectué sur cette partie de l'échantillon (voir figure 84). Les points de diffraction forment des anneaux incomplets, signature que le matériau est polycristallin sans pour autant être orienté complètement aléatoirement.



(a) (b)

FIGURE 84 – (a) : Cliché de diffraction et (b) : imagerie de la zone correspondante près de la surface de l'échantillon. On peut reconnaître des anneaux.

### Échantillon très mince ($\approx$ 20 nm)

Nous présentons maintenant l'observation d'une couche beaucoup moins épaisse, dont une zone de la lame FIB est représentée en figure 85. Les conditions d'élaboration pour cet échantillon se trouvent dans le tableau 10 et son épaisseur est de $\approx$ 20 nm. Cet échantillon n'est pas bien cristallisé, car sur 20 nm le matériau n'a pas "le temps" de former les colonnes que nous avons observées sur les échantillons précédents. En revanche, le matériau cristallise sous l'effet du faisceau d'électrons et forme des trous, comme on peut le voir sur les figures 86 et 87. Nous pouvons penser qu'un début d'ordre pré-existe déjà dans le matériau déposé pour que celui-ci cristallise sous l'effet du faisceau d'électrons.

Comme cet échantillon se détériore rapidement au passage du faisceau (apparition de trous ou cristallisation in situ), des analyses plus poussées, telles que l'acquisition d'un cliché de diffraction, n'ont pas pu être réalisées.

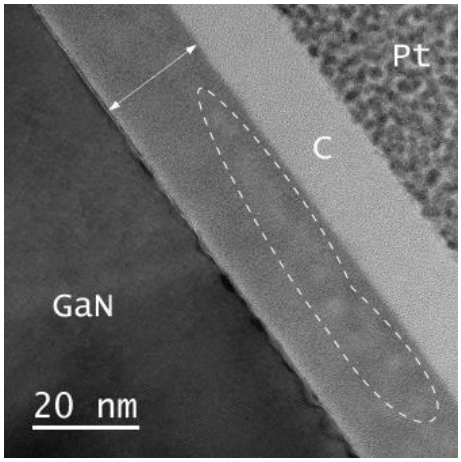
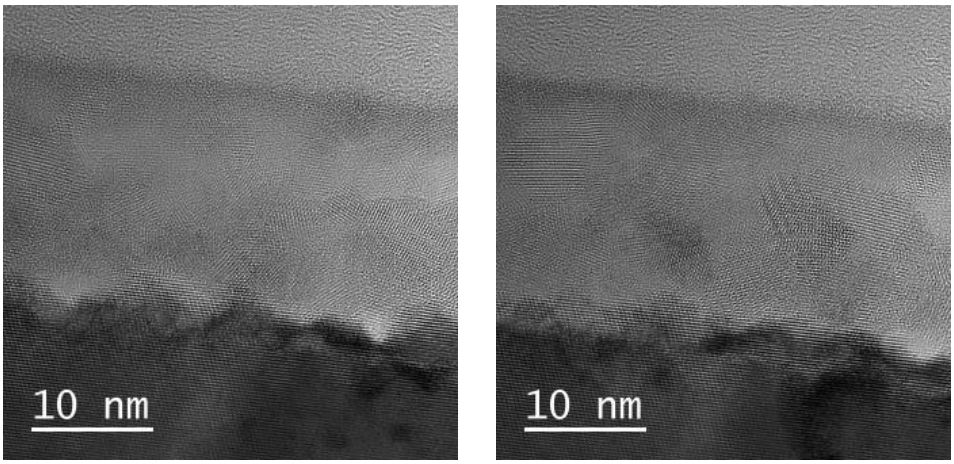
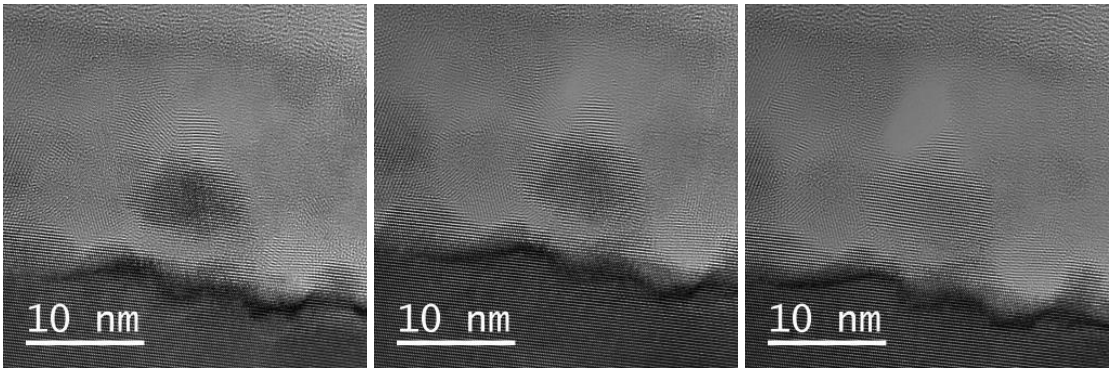



FIGURE 85 – Observation au MET d'un couche mince de 20 nm d'épaisseur (marquée par la flèche blanche). Le temps d'acquisition de l'image suffit à endommager l'échantillon, nous observons l'apparition de trous (marqués par les pointillés blancs).




(a) (b)

FIGURE 86 – Observation de la cristallisation du $ZnGeN_2$ sous l'influence du faisceau d'électrons. Les images sont acquises au même endroit et directement l'une après l'autre.




(a) (b) (c)

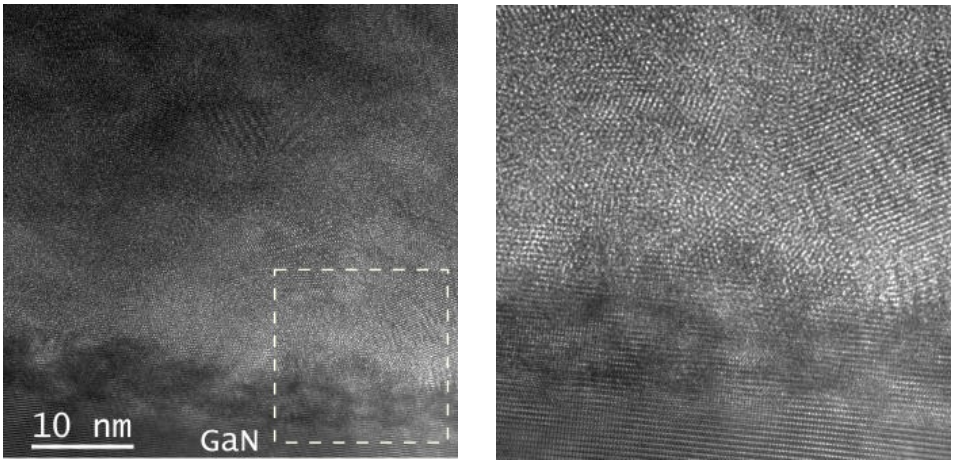
FIGURE 87 – Cristallisation du $ZnGeN_2$ sous l'influence du faisceau d'électrons. Les images sont acquises au même endroit et directement l'une après l'autre.

#### Préparation de surface du substrat de GaN sous vide en température

Comme nous avons pu le voir dans les trois exemples précédents, la préparation du GaN au HF semble rugosifier la surface du substrat. Une autre préparation du substrat a donc été tentée afin de retirer la couche d'oxyde natif. Pour cela, le substrat est introduit dans l'enceinte de pulvérisation, puis chauffé à une température de 600°C pendant 30 minutes sous vide ($p_0 = 3.3 \times 10^{-7}$ mbar). Le porte-échantillon n'étant pas équipé d'un système de refroidissement, à la fin du traitement thermique, il est attendu jusqu'au lendemain matin avant de commencer le dépôt, afin de s'assurer d'être dans les mêmes conditions de température de départ que pour les autres dépôts.

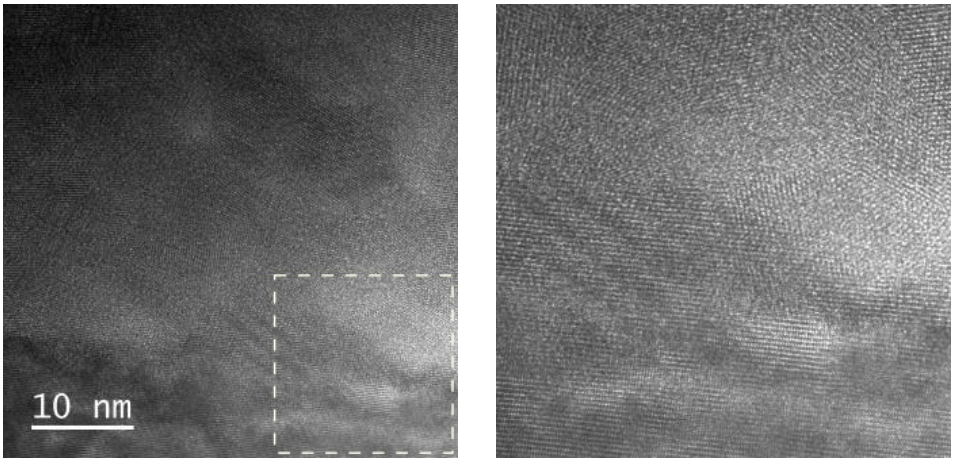
Les conditions d'élaboration de l'échantillon observé à présent sont les suivantes : le flux de gaz est de 30 sccm d'azote et la pression est de 1.3 Pa. Un courant de 0.07 A est appliqué à la cible de zinc et une puissance de 115 W à la cible de germanium. La température du porte-substrat est de 220°C et la durée du dépôt est de 45 minutes. Nous obtenons ainsi un dépôt d'une épaisseur de $\approx$ 800 nm.

Des images MET de l'interface GaN / $ZnGeN_2$ sont donc acquises afin d'observer l'allure de la surface du GaN après le traitement thermique, voir figures 88 et 89. La surface du GaN semble légèrement moins abîmée qu'après le traitement HF (pas de zones sombres à l'interface GaN/$ZnGeN_2$). Elle n'apparaît cependant toujours pas lisse (défavorisant une éventuelle croissance épitaxiale) et les zones proches de l'interface apparaissent comme dans les observations précédentes amorphes ou nanocristallisées. Les autres observations faites sur cet échantillon sont semblables à celles présentées précédemment pour l'échantillon d'épaisseur $\approx$ 950 nm.




(a) (b)

FIGURE 88 – Échantillon de $ZnGeN_2$ déposé sur du GaN traité thermiquement avant le dépôt. (b) : zoom du cadre en pointillés.




(a) (b)

FIGURE 89 – Échantillon de $ZnGeN_2$ déposé sur du GaN traité thermiquement avant le dépôt. (b) : zoom du cadre en pointillés.

## 4.3 Couches ultra-minces de $ZnGeN_2$

### 4.3.1 Objectifs de l'étude

Dans le cadre de l'étude des architectures à puits quantiques, il est nécessaire d'évaluer le potentiel du $ZnGeN_2$ sous forme de couches ultra-minces cristallines en vue de leur intégration dans des structures GaN/InGaN. Idéalement, le $ZnGeN_2$ devrait se présenter sous forme d'un matériau ultra-mince monocristallin et en quasi-épitaxie sur l'InGaN, avec une stœchiométrie parfaitement contrôlée. Dans cette partie, nous allons donc essayer de valider tout d'abord l'élaboration de la couche ultra-mince ainsi que sa composition.

Cette étude se structure en deux parties. Il s'agit de réussir dans un premier temps à diminuer considérablement la vitesse de croissance de manière à pouvoir déposer une couche ultra-mince. En effet, les couches constituant les zones actives des puits quantiques n'excèdent pas quelques nanomètres d'épaisseur. Dans notre cas, il n'est pas suffisant de diminuer le temps de dépôt, il faut également "ralentir" au maximum la vitesse de croissance. Dans les conditions de dépôt standard utilisées jusqu'à présent, celle-ci est en effet de l'ordre de 20 à 30 nanomètres par minute (voir figure 51 au chapitre 3) et ne permet pas l'élaboration d'une couche de l'ordre de 1 nm d'épaisseur.

Il faut dans un deuxième temps valider la stabilité en température de la couche ultra-mince de $ZnGeN_2$ car la structure GaN/InGaN dans laquelle elle doit être intégrée est élaborée à des températures comprises entre 700 et 750°C.

### 4.3.2 Conditions d'élaboration

Plusieurs pistes sont envisagées pour réduire la vitesse de croissance. On peut tout d'abord modifier la nature du gaz de pulvérisation. Le néon étant un gaz neutre deux fois plus léger que l'argon, on peut réduire considérablement la vitesse de croissance en pulvérisant avec du néon. Malheureusement, l'installation d'une ligne de néon n'est pas possible dans la salle de l'équipement *TUBE* et aucune suite n'a été donnée à cette idée. Le choix de pulvériser à l'azote pur, pour lequel le rendement de pulvérisation est déjà moins élevé que lors d'une pulvérisation à l'argon, est ainsi retenu.

Une autre possibilité est d'augmenter la température de substrat. Une partie de la matière déposée peut quitter le substrat à des températures élevées. On peut ainsi ralentir artificiellement la vitesse de dépôt en augmentant la température d'élaboration. La température la plus élevée permise par l'équipement est de 600°C.

On peut également augmenter la pression de travail. Les atomes pulvérisés subissent ainsi plus de collisions sur leur trajet entre la cible et le substrat ; beaucoup sont ainsi déviés et n'atteignent pas le substrat. Une pression plus élevée signifie cependant également une augmentation de la porosité des films. Pour l'élaboration de puits quantiques, il est nécessaire d'élaborer des couches denses. C'est la raison pour laquelle cette piste n'est pas retenue. La pression de travail est maintenue à 0.5 Pa.

Une augmentation de la distance entre la cible et le substrat permet également de baisser la vitesse de dépôt. Il s'agit là du même raisonnement que pour l'augmentation de la pression. Un trajet plus long signifie plus de collisions entre les atomes pulvérisés et le gaz. Il s'agit donc de trouver la distance cible - substrat maximale qui permet toujours l'amorçage du plasma. L'amorçage du plasma des cibles est difficile car les cathodes se trouvent dans des cheminées. Nous déterminons pour les conditions de dépôt choisies une distance cible - substrat maximale de 14 cm.

### 4.3.3 Élaboration

Une première couche mince est ainsi élaborée avec les paramètres suivants : la distance cible - substrat est de 14 cm, la température du substrat est de 600°C et la pression de travail est de 0.5 Pa avec un flux d'azote de 30 sccm. Les conditions sont notées dans le tableau 11.

| durée | distance | courant Zn | puissance Ge |
|---|---|---|---|
| 45 min | 14 cm | 0.15 A | 100 W |

TABLE 11 – Conditions pour l'élaboration de $ZnGeN_2$ avec vitesse de dépôt de $\approx$ 4.5 nm/min.

Les paramètres électriques et la durée de ce dépôt sont volontairement élevés, de manière à obtenir dans un premier temps une couche suffisamment épaisse permettant de déterminer sa composition par EDX ainsi que son épaisseur. On

détermine une composition avec Zn/Ge = 49/51 et une image transverse de cet échantillon par microscopie électronique à balayage (*XL30 Philips*) fournit une épaisseur de 200 ± 10 nm, soit une vitesse de croissance de ≈ 4.5 nm/min.

Afin de réduire davantage la vitesse de dépôt, nous élaborons maintenant un échantillon dans les mêmes conditions, mais en divisant par 2 les paramètres électriques, voir tableau 12. Notons que ces valeurs sont maintenant trop faibles pour amorcer un plasma et que la distance cible - substrat doit être réduite à 13 cm.

| durée | distance | courant Zn | puissance Ge |
|---|---|---|---|
| 45 min | 13 cm | 0.075 A | 50 W |

TABLE 12 – Conditions pour l'élaboration d'une couche mince de $ZnGeN_2$ avec une vitesse de dépôt de ≈ 2.5 nm/min.

Une analyse EDX réalisée au moment de l'imagerie transverse avec un microscope *HITACHI S-5500* au CEA-LETI indique une composition de Zn/Ge = 44/56 et une épaisseur de 115 nm. Ceci correspond à une vitesse de croissance de ≈ 2.5 nm/min. Nous en déduisons un temps de dépôt de 20 secondes pour la croissance d'une couche ultra-mince d'épaisseur nanométrique. Cette durée est raisonnable dans le sens où l'amorçage du plasma s'effectue en quelques secondes et qu'avec une vitesse de rotation du porte-substrat de 30 tours/min, l'homogénéité de la couche mince devrait être assurée.

Comme la teneur en zinc est un peu faible dans le dépôt précédent, nous augmentons légèrement le courant appliqué à sa cathode et élaborons un échantillon selon les paramètres du tableau 13.

| durée | distance | courant Zn | puissance Ge |
|---|---|---|---|
| 20 s | 13 cm | 0.08 A | 50 W |

TABLE 13 – Paramètres pour l'élaboration d'une couche ultra-mince de $ZnGeN_2$.

### 4.3.4 Composition et stabililité thermique

Plusieurs substrats de silicium sont placés sur le molyblock au moment du dépôt. Nous avons donc plusieurs exemplaires du même dépôt à notre disposition. Nous en traitons la moitié thermiquement et l'autre sert de référence.

Le recuit est réalisé dans un four RTA (*Rapid Thermal Annealing*) *JetFirst 100* de *Jipelec* sous flux d'argon (car il n'y avait pas d'azote disponible au moment de l'expérience). Nous avons choisi de faire le recuit sous un gaz neutre pour éviter au maximum l'oxydation des échantillons, même si, bien évidemment, il aurait été préférable de faire le recuit sous azote. Le recuit consiste en une rampe de température de 1°C/s jusqu'à 750°C puis un maintien à cette température pendant 15 minutes.

Pour analyser la différence de composition chimique avant et après recuit d'une couche nanométrique, une des techniques adaptées est la SIMS (*Secondary Ion Mass Spectrometry*, spectroscopie de masse à ionisation secondaire). Il s'agit d'un procédé destructif qui bombarde l'échantillon avec des ions et collecte les atomes progressivement pulvérisés dans un spectromètre de masse. On peut ainsi obtenir un profil dont le temps d'acquisition correspond à la profondeur sondée de l'échantillon. Les mesures sont faites sur un équipement *IMS 7F* de *Cameca*.

La SIMS nécessite cependant une période de stabilisation en début de mesure. Comme la couche que nous analysons est de l'ordre de quelques nanomètres d'épaisseur, il est nécessaire de déposer un revêtement au-dessus de notre couche mince qui sera érodé le temps de stabilisation de la mesure. Même si la technique s'y prête, faire un profil avec une résolution au nanomètre près est une expérience délicate. Nous nous basons donc sur une problèmatique similaire déjà traitée dans la littérature et décidons de faire un revêtement de silicium [115]. Cette publication rapporte également que, dans ces conditions, l'érosion se stabilise au bout de $\approx$ 20 nm et nous procédons donc à un revêtement en silicium d'une vingtaine de nanomètres. Un avantage supplémentaire du choix du silicium est qu'il s'agit du même matériau que le substrat, ce qui facilite l'interprétation du profil SIMS.

Le revêtement en silicium est élaboré en pulvérisation cathodique dans une enceinte de l'équipe. Nous élaborons d'abord un dépôt de calibration pendant 30 minutes. Ceci permet de déterminer la vitesse de dépôt du silicium et d'estimer le temps de dépôt nécessaire pour élaborer un revêtement d'une épaisseur de 20 nm. L'interféromètre optique *smartWLI* de *GBS* permet de déterminer l'épaisseur du dépôt de calibration et indique une épaisseur d'environ 300 nm. Nous en déduisons une vitesse de dépôt de 10 nm/min. Un dépôt de silicium d'une durée de 2 min 30 s est donc fait recouvrement sur un échantillon ultra-mince non-recuit et un échantillon ultra-mince recuit afin de déposer une bonne vingtaine de nanomètres de silicium.

La SIMS permet de travailler avec un gaz de pulvérisation qui est l'oxygène ou l'argon. Habituellement, les matériaux nitrurés sont analysés à l'argon, de manière à ne pas confondre l'oxygène utilisé par la SIMS et l'azote du matériau. Or, une meilleure résolution peut être atteinte avec l'oxygène qui est plus léger et pulvérise donc moins vite. Puisque nous pouvons nous limiter pour l'analyse de la stabilité thermique du matériau à l'évolution du zinc et du germanium, les mesures SIMS sont réalisées exceptionnellement à l'oxygène. Les profils obtenus sont reportés en figure 90.

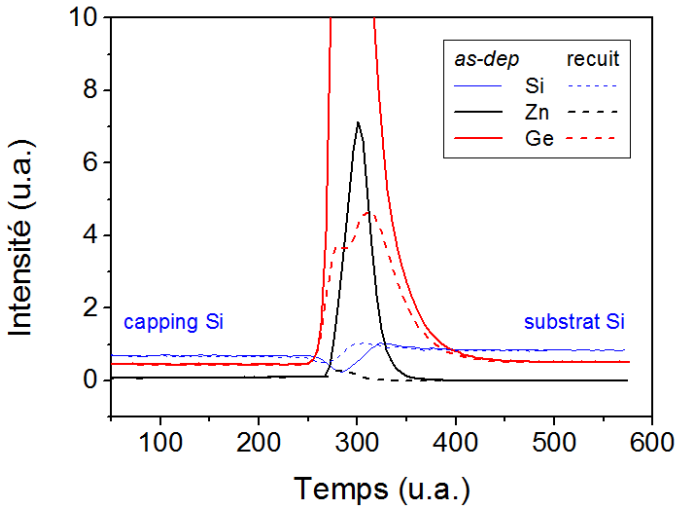



FIGURE 90 – Profil SIMS d'un échantillon ultra-mince, avant et après recuit.

Même si la SIMS ne permet pas de quantifier les deux éléments lorsque les mesures sont faites sans standards, nous pouvons comparer l'évolution des échantillons l'un par rapport à l'autre, puisque les profils sont acquis dans les mêmes conditions. Avant recuit, nous observons un pic très intense de germanium ainsi qu'un pic moins intense de zinc. Tous les deux perdent considérablement en intensité après recuit, en particulier le zinc. Le matériau ne semble donc pas être stable en température.

Nous complétons cette observation par de la spectroscopie Auger qui est une méthode de détermination de composition chimique d'extrême surface. Les mesures sont faites au CEA-LETI sur un *PHI 700Xi* de la marque *ULVAC-PHI* et les résultats se trouvent dans le tableau 14.

| | *as-dep* | recuit |
|---|---|---|
| O (at%) | 45.1 | 56.6 |
| Si (at%) | 29.5 | 40.8 |
| N (at%) | 4.8 | 1.4 |
| Ge (at%) | 18.4 | 0.9 |
| Zn (at%) | 2.2 | 0.3 |

TABLE 14 – Résultats de la spectroscopie Auger sur la couche ultra-mince non-recuite (*as-dep*) et recuite.

Comme en SIMS, nous observons ici une nette diminution des quantités de zinc et de germanium après recuit. Notons également que l'échantillon n'était pas du tout stœchiométrique avant recuit.

De plus, une mesure en réflectométrie des rayons X (XRR, *X-ray reflectometry*) au CEA-LETI avec un diffractomètre *Empyrean* de *Panalytical* indique que l'épaisseur de la couche non-recuite est de 4 à 5 nm. Elle est donc encore trop épaisse pour l'application visée.

À ce stade, nous devons donc prioritairement améliorer le contrôle de l'élaboration d'un dépôt stœchiométrique nanométrique et diminuer encore l'épaisseur de la couche ultra-mince afin de continuer à explorer la possibilité de réaliser un démonstrateur.

### 4.3.5 Tentatives d'amélioration de la stœchiométrie

Une nouvelle couche mince est donc élaborée en augmentant le courant sur le zinc et en baissant le temps de dépôt, voir tableau 15.

| durée | distance | courant Zn | puissance Ge |
|---|---|---|---|
| 10 s | 13 cm | 0.1 A | 50 W |

TABLE 15 – Paramètres pour l'élaboration d'une couche ultra-mince de $ZnGeN_2$.

Dans le but d'une analyse de la composition de cet échantillon in situ sur un équipement du *TUBE*, ce dépôt est élaboré sur un substrat de silicium soudé

sur une plaquette *Omicron* en acier. Ces plaquettes *Omicron* servent de porte-échantillons sur un certain nombre de bâtis de caractérisation du *TUBE* et un molyblock particulier permet de les transporter sur les chariots du *TUBE* entre les différents équipements.

L'équipement de caractérisation est un XPS (*X-ray Photoelectron Spectrometer*, spectromètre photoélectronique X) équipé d'un analyseur de photoémission *DA30* de chez *Scienta Omicron* avec un tube à rayons X monochromatisé à 1486 eV en aluminium. Cette quantification in situ fournit un ratio Zn/Ge de $\approx 7/93$ ce qui nous indique que, malgré l'augmentation du courant sur le zinc, la stœchiométrie est toujours loin d'être atteinte.

Un nouveau dépôt est élaboré, mais cette fois-ci sur silicium et sur GaN (préparation de surface du GaN en température décrite en partie 4.2.3). Il s'agit de déterminer si le choix du substrat influence la composition du dépôt ainsi que sa stabilité thermique. Les paramètres d'élaboration sont par ailleurs les mêmes que ceux présentés dans le tableau 15. Compte tenu de l'écart à la stœchiométrie, l'ordre d'ouverture des shutters de zinc et de germanium est inversé afin d'exclure cette responsabilité [3]. Nous procédons ensuite à deux recuits, l'un à 700°C et l'autre à 750°C, dans le même four RTA que précédemment. La rampe de température est à nouveau de 1°C/s et l'échantillon est maintenu 15 minutes à température finale. Le recuit est cette fois réalisé sous flux d'azote. Les résultats de la spectroscopie Auger au CEA-LETI sur ces échantillons sont présentés dans le tableau 16.

| **Si** | as-dep | 700°C | 750°C |
|---|---|---|---|
| O (at%) | 30.6 | 53.3 | 55.1 |
| Si (at%) | 50.8 | 42.8 | 42.8 |
| N (at%) | 9.1 | 3.0 | 1.1 |
| Ge (at%) | 8.9 | 0.6 | 0.8 |
| Zn (at%) | 0.6 | 0.3 | 0.1 |

| **GaN** | as-dep | 700°C | 750°C |
|---|---|---|---|
| O (at%) | 18.1 | 29.5 | 33.1 |
| Ga (at%) | 33.8 | 30.4 | 27.3 |
| N (at%) | 26.6 | 19.2 | 17.9 |
| Ge (at%) | 18.5 | 10.0 | 9.4 |
| Zn (at%) | 3.0 | 10.9 | 12.2 |

TABLE 16 – Résultats de la spectroscopie Auger sur les échantillons ultra-minces sur silicium (à gauche) et sur GaN (à droite).

3. L'étape "ouverture d'un shutter" dans le logiciel d'utilisation de la machine prend approximativement 1 seconde. L'amorçage du plasma RF du germanium est facilité par l'amorçage du plasma DC du zinc. Le shutter de germanium est ainsi habituellement ouvert en premier pour que les amorçages aient lieu simultanément à l'ouverture du shutter de zinc.

Nous observons que, sur silicium, le comportement est le même qu'auparavant. L'échantillon n'est pas stœchiométrique avant recuit (avec un ratio Zn/Ge de $0.6/8.9 \approx 6/94$ qui est le même qu'observé en XPS in situ) et le matériau n'est pas stable en température comme l'indique la forte perte en zinc, germanium et azote. Sur GaN, le comportement est légèrement différent. La composition de l'échantillon avant recuit n'est pas la même, le ratio Zn/Ge est de $3.0/18.5 \approx 14/86$. Même si l'on est loin du ratio 50/50, cette tendance pourrait indiquer que le zinc est mieux intégré dans la couche mince sur GaN et que le matériau s'y forme plus facilement. Notons que malgré les 20% d'incertitude qu'il faut prendre en compte lors d'une quantification en spectroscopie Auger, 3 at% sont significatifs.

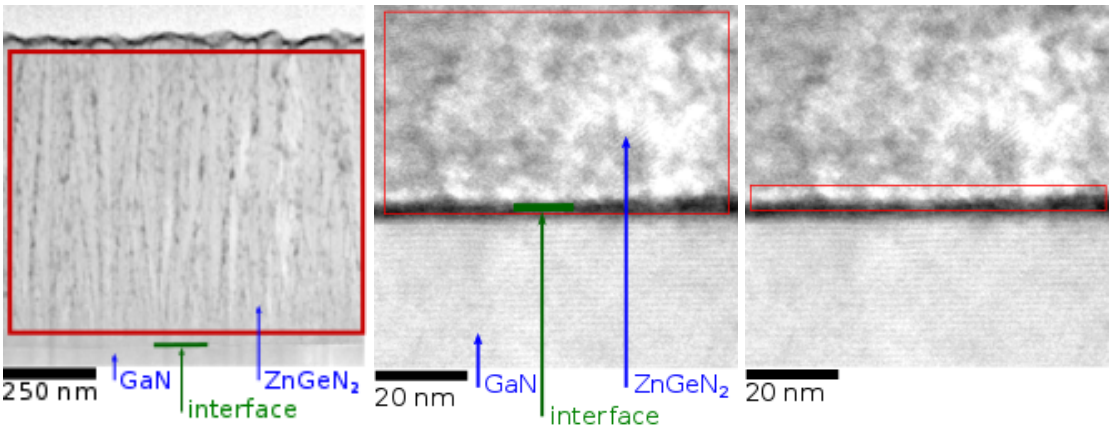
L'augmentation apparente de zinc après recuit sur les échantillons sur GaN pourrait s'expliquer par un effet d'interférences entre le signal du zinc et du gallium (le gallium présentant un pic à 985 eV et le zinc à 994 eV). Une mesure complémentaire en XPS est donc réalisée sur un *VersaProbe II* de la marque *ULVAC-PHI* au CEA-LETI. Les résultats de ces mesures se trouvent en tableau 17.

| **GaN** | *as-dep* | 700°C | 750°C |
|---|---|---|---|
| C (at%) | 25.3 | 23.0 | 19.1 |
| N (at%) | 26.3 | 21.6 | 20.3 |
| O (at%) | 22.5 | 24.9 | 27.7 |
| Ga (at%) | 6.4 | 7.4 | 7.9 |
| Zn (at%) | 6.8 | 17.4 | 18.7 |
| Ge (at%) | 12.7 | 5.5 | 6.2 |

TABLE 17 – Résultats XPS de la couche ultra-mince déposée sur GaN.

On observe avant recuit un ratio Zn/Ge de $6.8/12.7 \approx 35/65$ qui est plus élevé que celui observé en Auger sur le même échantillon. Nous observons également une perte de germanium et la même augmentation apparente de la teneur en zinc. Cette mesure semble donc exclure la responsabilité du gallium que nous avions évoquée dans le cas de la spectroscopie Auger. L'augmentation de la teneur en zinc mesurée avec les deux techniques d'analyse semble bien réelle. Nous n'expliquons pas à ce jour cette augmentation, d'autant plus qu'elle apparaît uniquement sur l'échantillon déposé sur GaN.

Quelle que soit la méthode de quantification ou le substrat utilisés, nous pouvons néanmoins constater que la composition du matériau n'est pas maîtrisée au niveau des premières couches atomiques déposées, même si les mêmes conditions de dépôt permettent d'élaborer des échantillons stœchiométriques à des épaisseurs plus élevées. Cette observation peut également être faite en analyses EDX au MET, voir figure 91.




(a) (b) (c)

FIGURE 91 – Analyses EDX au MET sur 3 zones différentes du même échantillon (marquées en rouge). Cet échantillon a été élaboré à 230°C selon des conditions décrites dans la partie 4.2.3. Le ratio Zn/Ge est de $\approx 49/51$ pour la zone qui prend en compte toute l'épaisseur du film (a), de $\approx 44/56$ sur la zone des premiers 40 nm de croissance (b) et de $\approx 41/59$ sur la zone de la première dizaine de nanomètres de croissance (c).

La composition de l'échantillon dépend fortement de la zone analysée en EDX. Tandis que l'échantillon apparaît comme stœchiométrique quand on considère la totalité de son épaisseur, le ratio Zn/Ge diminue lorsque l'on considère une zone plus proche de l'interface avec le GaN. La résolution de la technique ne permet pas de réduire la zone d'analyse en deçà de 10 nm environ mais la tendance est en accord avec les observations faites en spectroscopie Auger et en XPS. On trouve bien de moins en moins de zinc en s'approchant de l'interface. La nucléation à l'interface semble d'autant plus difficile pour les couches ultra-minces étudiées dans ce chapitre, pour lesquelles la température de dépôt est de 600°C.

## 4.4 Conclusion et perspectives

Ce chapitre est dédié à l'étude structurale du $ZnGeN_2$ cristallin. En pulvérisation cathodique, ce matériau cristallise selon une maille hexagonale sans présenter d'orientation préférentielle très marquée pour les paramètres d'élaboration étudiés.

Nous avons ensuite initié la faisabilité expérimentale de l'intégration d'une couche ultra-mince de $ZnGeN_2$ dans un système GaN/InGaN. Il a, pour cela, fallu tout d'abord réussir à diminuer considérablement la vitesse de croissance, de manière à déposer une couche ultra-mince. Il a, par la suite, fallu s'intéresser à la composition et à la stabilité thermique de ces couches fines car les reprises de croissance des puits quantiques d'InGaN pour l'élaboration de structures LED se font aux alentours de 750°C en MOCVD.

Le procédé d'élaboration que nous avons mis au point a permis de réduire suffisamment la vitesse de dépôt de façon à ne plus déposer que quelques nanomètres d'épaisseur. Cependant, comme nous l'avons vu, la composition et la stœchiométrie sur les premières couches de croissance ne sont pas pas contrôlées avec ce procédé. Le $Zn_xGe_yN_2$ semble se déposer plus facilement sur GaN que sur silicium et y paraît plus stable en température. Ces premiers résultats encourageants indiquent que la maîtrise de la stœchiométrie des premières couches de croissance et le contrôle de l'interface avec le GaN sont très importants pour envisager une hétéroépitaxie. Des méthodes d'élaboration plus adaptées à ce type d'étude sont par exemple la MBE (*Molecular Beam Epitaxy*, épitaxie par jet moléculaire) ou la MOVPE (*Metalorganic Chemical Vapour Phase Epitaxy*, épitaxie en phase vapeur aux organométalliques) qui sont des techniques de croissance adaptées aux couches ultra-minces et à l'étude des effets d'épitaxie. L'élaboration d'une couche nanométrique stœchiométrique et cristalline voire monocristalline (épitaxie) est une condition nécessaire pour envisager une étude raisonnable de stabilité thermique.

Nous présentons dans la partie suivante l'intégration de l'étain dans le $ZnGeN_2$ afin d'étudier l'évolution des propriétés structurales, optiques, vibrationnelles et électriques de l'alliage $Zn(Sn,Ge)N_2$.

# 5 Alliage Zn(Sn,Ge)$N_2$

Nous présentons dans cette partie l'incorporation de l'étain dans le $ZnGeN_2$ pour l'élaboration de l'alliage Zn(Sn,Ge)$N_2$ et l'étude de ses propriétés structurales, électriques et optiques.

## 5.1 Élaboration de l'alliage

L'enceinte de pulvérisation est équipée de 4 cathodes, ce qui permet l'élaboration en co-pulvérisation de matériaux plus complexes. Pour l'élaboration de l'alliage Zn(Sn,Ge)$N_2$, la configuration expérimentale reste la même que pour l'élaboration de $ZnGeN_2$, mais en ajoutant une cible d'étain sur une cathode reliée à un générateur de courant continu. Il n'est ainsi pas nécessaire de s'équiper d'une cible constituée d'un alliage car on travaille en co-pulvérisation avec 3 cathodes.

Une planification graphique a aidé à l'élaboration de l'alliage stœchiométrique $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$. Nous avons d'abord déterminé deux recettes permettant d'obtenir du $ZnGeN_2$ et du $ZnSnN_2$ à une température de dépôt de 220°C et à une pression de travail de 1.3 Pa. L'atmosphère est de l'azote pur dont le flux est de 30 sccm. Ces deux procédés fournissent les points de départ à gauche et à droite de la figure 92.

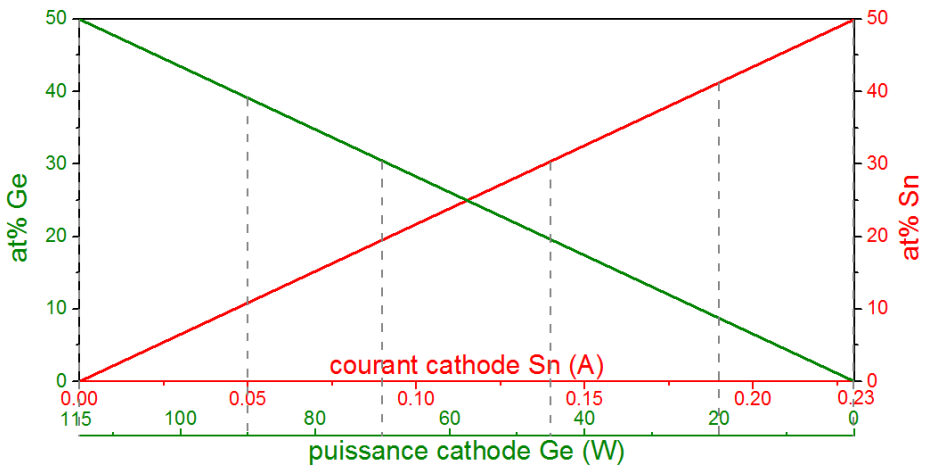



FIGURE 92 – Planification graphique pour l'élaboration stœchiométrique de $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$.

À l'aide d'une interpolation linéaire, on y lit les paramètres électriques nécessaires pour élaborer des compositions intermédiaires avec les ratios de germanium et d'étain souhaités. Une première série est ainsi élaborée pour laquelle les paramètres électriques et la composition se trouvent dans le tableau 18.

| Zn (A) | Sn (A) | Ge (W) | at% Zn | at% Sn | at% Ge |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.05 | 0 | 115 | 39 | 0 | 61 |
| 0.05 | 0.05 | 90 | 41 | 10 | 49 |
| 0.05 | 0.09 | 70 | 44 | 22 | 34 |
| 0.05 | 0.14 | 45 | 43 | 38 | 19 |
| 0.05 | 0.19 | 20 | 40 | 55 | 5 |
| 0.05 | 0.23 | 0 | 35 | 65 | 0 |

TABLE 18 – Paramètres électriques d'une première croissance de $Zn(Sn,Ge)N_2$ (courant pour le zinc et l'étain, et puissance pour le germanium) et teneur métallique des éléments zinc, étain et germanium de la série ainsi obtenue.

Après analyse EDX de cette série, nous observons qu'il est nécessaire d'ajuster légèrement la quantité de zinc de manière à avoir 50 at% de zinc dans les échantillons. Les nouveaux paramètres électriques appliqués sont reportés dans le tableau 19.

| # | Zn (A) | Sn (A) | Ge (W) | at% Zn | at% Sn | at% Ge | $x$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0.07 | 0 | 115 | 51 | 0 | 49 | 0 |
| 2 | 0.07 | 0.05 | 90 | 52 | 9 | 39 | 0.2 |
| 3 | 0.06 | 0.09 | 70 | 49 | 22 | 29 | 0.4 |
| 4 | 0.06 | 0.14 | 45 | 49 | 15 | 36 | 0.7 |
| 5 | 0.07 | 0.19 | 20 | 49 | 4 | 47 | 0.9 |
| 6 | 0.08 | 0.23 | 0 | 47 | 0 | 53 | 1 |

TABLE 19 – Paramètres électriques appliqués aux 3 cathodes de l'enceinte pour l'élaboration de $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ (le courant pour le zinc et l'étain, et la puissance pour le germanium) et la composition qui en découle.

Nous élaborons ainsi 6 couches minces de $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ avec $x$ de 0 à 1 avec une durée de dépôt de 45 minutes et dont la couleur varie du orange pâle au marron foncé. Tous les films sont transparents, mais leur aspect se modifie progressivement. On observe également l'apparition d'une réflexion de type miroir pour les échantillons les plus riches en étain : ils évoluent vers un aspect de plus en plus "métallique". La composition de ces échantillons est représentée au moyen de leur teneur en éléments métalliques dans le tableau 19 ainsi que sur la figure 93.

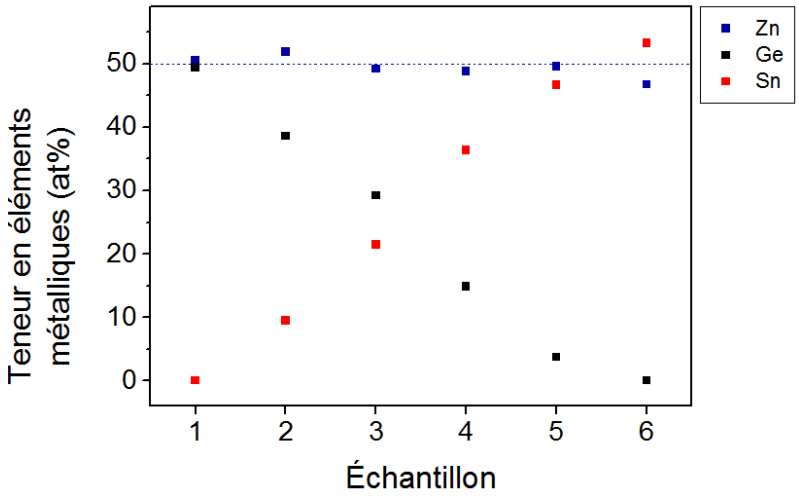



FIGURE 93 – Variation de la composition de la série de l'alliage de $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$. Seule la teneur en éléments métalliques est représentée.

Pour cette série-ci, la teneur en zinc ( Zn / (Zn + Sn + Ge) ) est bien de 50 at%, avec une variation progressive de la teneur en germanium et en étain. Toute la gamme en composition de $x = 0$ à $x = 1$ de l'alliage $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ est obtenue, la croissance est maîtrisée d'un point de vue stœchiométrie.

## 5.2 Analyse structurale du $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$

### 5.2.1 Analyse de la topographie de surface

L'épaisseur des échantillons est déterminée par imagerie en coupe transverse sur un MEB *HITACHI S-5500* au CEA-LETI de Grenoble (figure 94). Les résultats sont reportés dans le tableau 20.

| n° de l'échantillon | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| épaisseur (nm) | 783 | 822 | 811 | 883 | 1035 | 1200 |

TABLE 20 – Épaisseur des échantillons de la série de $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ déterminée par imagerie en coupe transverse au MEB.

Les coupes transverses nous permettent également d'observer la structure de croissance des films. Nous observons qu'elle est colonnaire. En inclinant les échantillons, nous observons que l'aspect de leur surface évolue (figure 95). Les dômes des colonnes de croissance du $ZnGeN_2$ ($x = 0$) semblent être plus "pointus" que ceux du $ZnSnN_2$ ($x = 1$).

C'est pourquoi des mesures AFM (*Atomic Force Microscopy*) sont réalisées sur ces deux échantillons avec un appareil *D3100* de *Bruker* en mode TappingMode™ avec une pointe RTESPA-150. Les résultats sont représentés sur la figure 96 et les paramètres de rugosité se trouvent dans le tableau 21.

| | $ZnGeN_2$ | $ZnSnN_2$ |
|---|---|---|
| $R_{max}$ | 82 nm | 53.9 nm |
| $R_a$ | 5.6 nm | 4.8 nm |
| $R_q$ | 7.15 nm | 6.1 nm |
| $S_k$ | 0.5 | -0.5 |
| $E_k$ | 4.9 | 3.3 |

TABLE 21 – Paramètres de rugosité des échantillons de $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ pour $x = 0$ et $x = 1$.

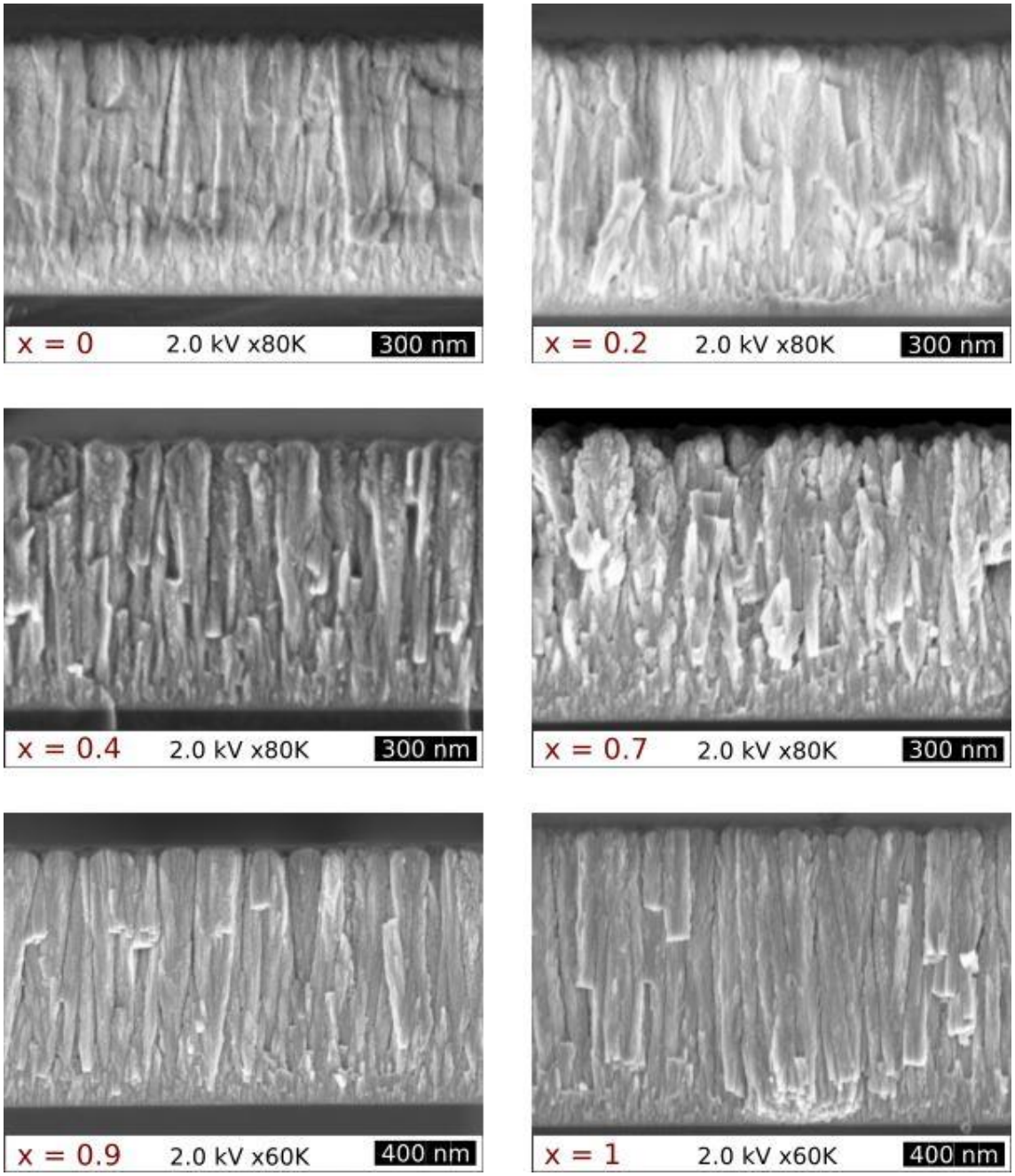



FIGURE 94 – Imagerie transverse des échantillons de $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$.

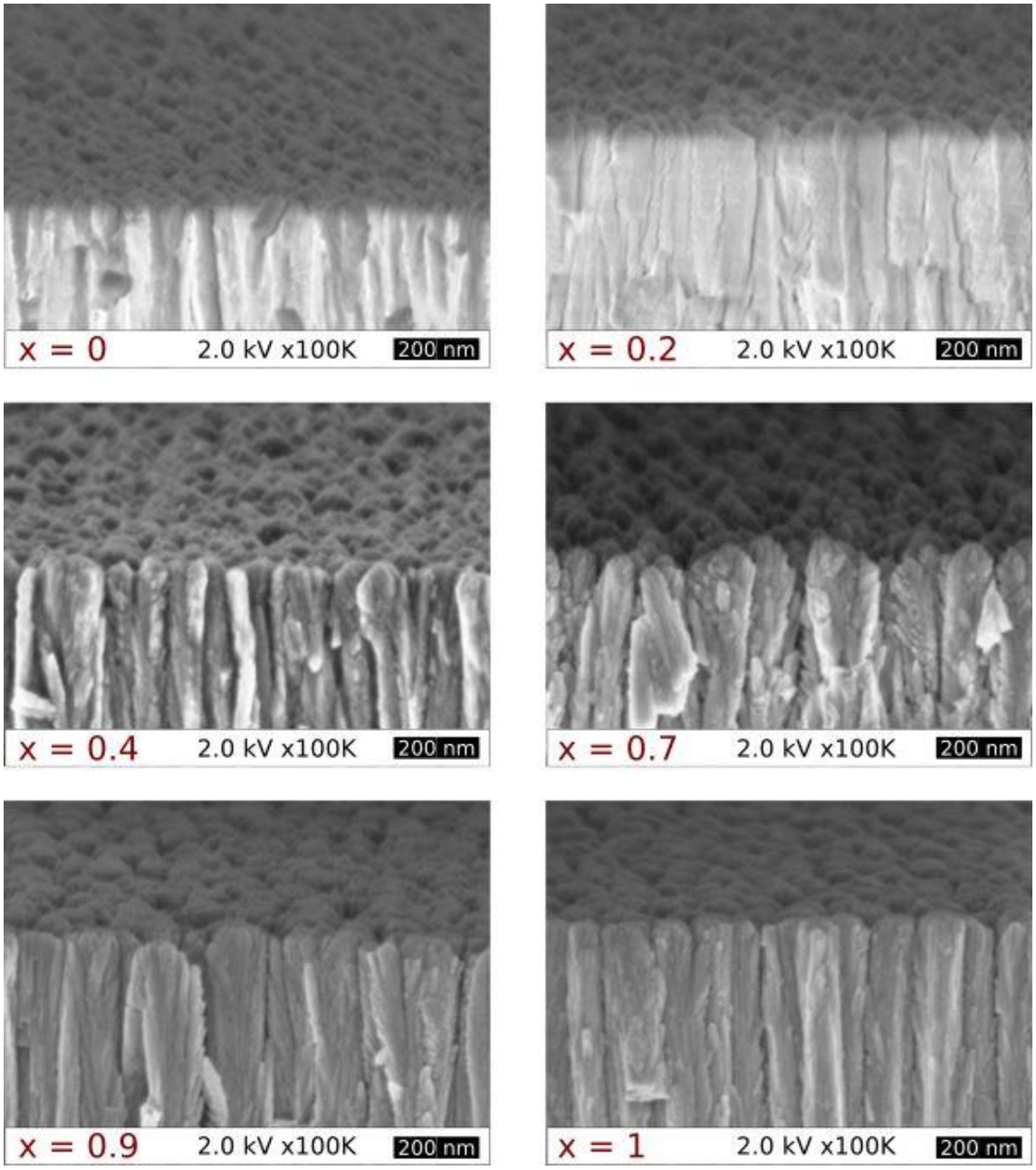
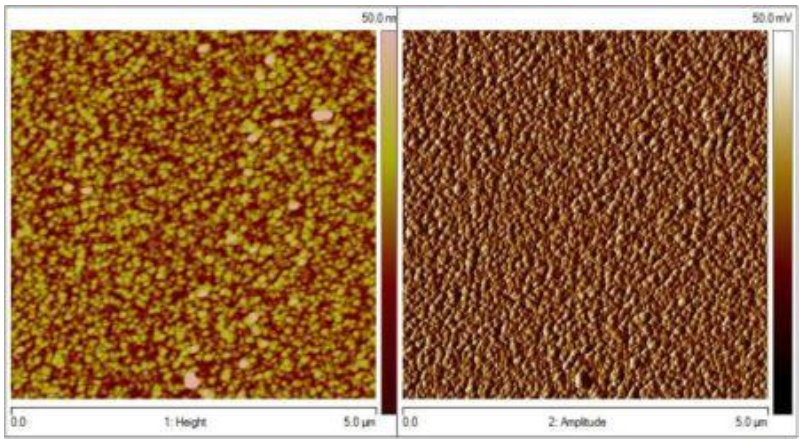
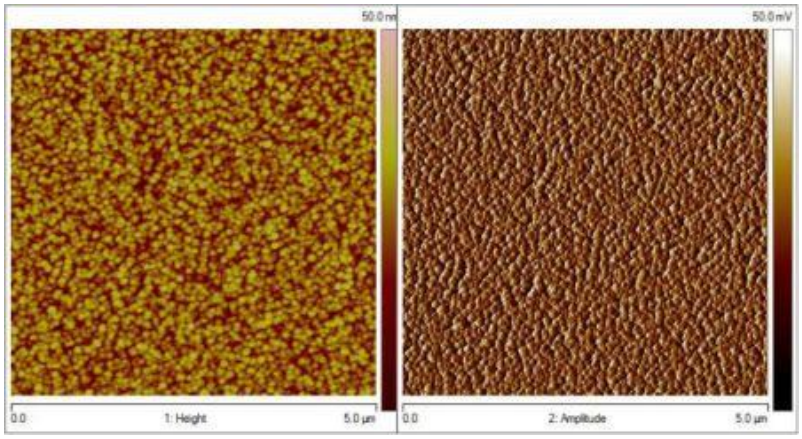



FIGURE 95 – Imagerie de la surface des échantillons de $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ en vue inclinée au MEB.




(a)




(b)

FIGURE 96 – Mesures AFM sur $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ pour $x = 0$ (a) et $x = 1$ (b). On observe des différences significatives.

$R_{max}$ est défini comme la hauteur maximale du profil $R_{max} = \max(Z(x))$. Ce paramètre est plus élevé pour le $ZnGeN_2$ que pour le $ZnSnN_2$. Il en est de même pour les paramètres $R_a$ et $R_q$. $R_a$ est l'écart moyen arithmétique du profil évalué et se calcule par l'équation :

$$R_a = \frac{1}{L}\int_0^L |Z(x)|dx \ , \tag{9}$$

avec $L$ la longueur de la section mesurée. $R_q$ est l'écart moyen quadratique du profil évalué et se calcule avec l'équation :

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L}\int_0^L Z^2(x)dx} \ . \tag{10}$$

L'altitude des dômes du $ZnGeN_2$ est donc significativement plus élevée que celle du $ZnSnN_2$. Le paramètre $S_k$ (*skewness*) caractérise l'asymétrie de la distribution des hauteurs et se calcule par l'équation :

$$S_k = \frac{1}{{R_q}^3}\left(\frac{1}{L}\int_0^L Z^3(x)dx\right) \ . \tag{11}$$

$S_k$ est de signe opposé pour $ZnGeN_2$ et $ZnSnN_2$, ce qui signifie que la topographie de surface est plutôt "pointue" pour le $ZnGeN_2$ et plutôt "arrondie" pour le $ZnSnN_2$. Le paramètre $E_k$ (kurtosis) se calcule selon l'équation :

$$E_k = \frac{1}{{R_q}^4}\left(\frac{1}{L}\int_0^L Z^4(x)dx\right) \ , \tag{12}$$

et est un paramètre qui caractérise la finesse de la distribution des hauteurs et décrit ainsi la manière dont le dôme s'applatit, par rapport à une gaussienne dont la kurtosis $E_k$ est égale à 3. La forme des dômes de $ZnSnN_2$ se rapproche ainsi de la forme d'une gaussienne avec $E_k = 3.3$. Le $ZnGeN_2$ présente quant à lui une valeur de $E_k$ plus élevée ($E_k = 4.9$) ce qui signifie que la forme du dôme est plus marquée.

Les paramètres de rugosité confirment ainsi l'observation faite en imagerie MEB des surfaces d'échantillons. Les dômes du haut des colonnes de croissance du $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ sont d'autant plus "pointus" qu'il y a du germanium et plus arrondis avec de l'étain.

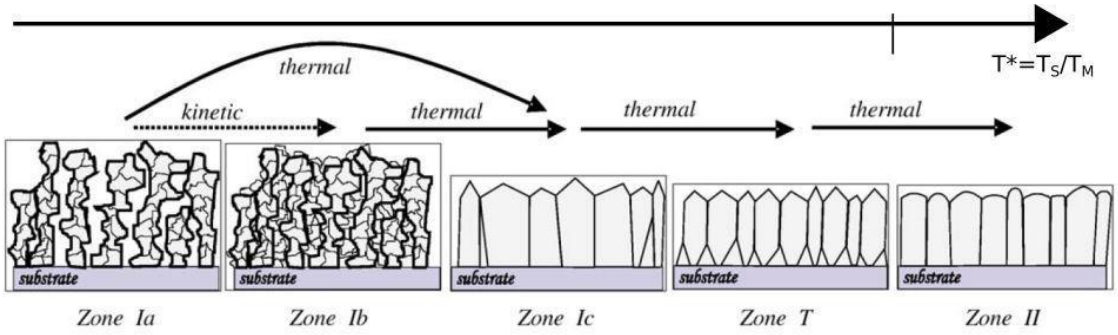



FIGURE 97 – Représentation schématique des différentes structures de croissance par pulvérisation cathodique d'une couche mince en fonction de l'énergie des atomes. Issue de [116], complétée.

*Mahieu et al.* [116] proposent une explication à ce phénomène, en considérant différents régimes de dépôt en fonction de la température de travail, voir figure 97. On considère tout d'abord la zone *Ia* dans laquelle les particules n'ont pas assez d'énergie pour franchir la barrière de diffusion. Elles n'ont ainsi pas de mobilité et se fixent à l'endroit où elles arrivent, en formant un matériau très poreux. Dans la zone *Ib*, le substrat est bombardé par des particules plus énergétiques, comme par exemple des ions accélérés ou des particules pulvérisées, qui bousculent les atomes déposés et permettent une densification de la couche. On se déplace ensuite vers la zone *Ic* en chauffant le substrat. Cet apport d'énergie thermique permet aux particules de franchir la barrière de diffusion et d'acquérir une mobilité suffisante pour "nucléer" en îlots cristallins. Cet apport d'énergie n'est cependant pas suffisant pour permettre la diffusion des atomes d'un grain à l'autre. Chaque germe cristallin va ainsi pouvoir croître selon sa propre orientation cristalline et la couche mince sera polycristalline, sa surface présentant de multiples facettes. En augmentant la température de travail, on se déplace dans la zone *T* où les particules acquièrent suffisamment d'énergie pour pouvoir diffuser d'un grain à l'autre. La structure est colonnaire, facetée en surface et peut présenter une orientation préférentielle. Ce n'est que lorsque l'on augmente encore davantage la température que l'on se situe dans la zone *II* où les atomes chimisorbés dans la couche peuvent diffuser et permettre la restructuration et la recristallisation de cette dernière. La couche mince entière va alors tendre vers son état thermodynamique le plus stable. La morphologie de surface des colonnes apparaît moins facetée et le matériau présente une nette orientation cristalline préférentielle hors du plan.

Le libre parcours moyen $\lambda$ d'une particule de diamètre $D_i$ et de masse $m_i$ dans un gaz de particules de diamètre $D_j$ et de masse $m_j$ à une pression $p_j$ donnée s'écrit :

$$\lambda = \frac{4k_B T}{\pi p_j} \left(D_i + D_j\right)^{-2} \left(1 + \frac{m_i}{m_j}\right)^{-1/2} . \tag{13}$$

Ce calcul permet de déterminer le libre parcours moyen du germanium et du zinc dans un gaz de diazote ($\lambda_{Ge}$ = 1.74 cm et $\lambda_{Zn}$ = 1.69 cm). Pour un dispositif expérimental comme le nôtre où la distance séparant la cible et le substrat est de l'ordre d'une dizaine de centimètres, les atomes pulvérisés subissent ainsi environ 5 collisions avant d'atteindre le substrat. Ces espèces sont ainsi thermalisées en se déposant sur le substrat et n'apportent aucune énergie supplémentaire. Leur mobilité est dominée par une mobilité thermique. Ces considérations vont aider à interpréter les résultats obtenus avec différentes méthodes de caractérisation, récapitulés dans le tableau 22.

| | $ZnGeN_2$ | $ZnSnN_2$ |
|---|---|---|
| MEB | structure colonnaire | structure colonnaire |
| XRD | polycristallin<br>sans orientation préférentielle | polycristallin<br>texturé (002) |
| AFM | surface facetée | surface lisse |
| $T^* = T_S/T_M$ | $T^*_{ZnGeN_2}$ | $T^*_{ZnSnN_2} > T^*_{ZnGeN_2}$ |
| régime de croissance | plutôt entre la zone *Ic*<br>et la zone *T* | plutôt zone *II* |

TABLE 22 – Récapitulatif des différentes caractérisations sur $ZnGeN_2$ et $ZnSnN_2$.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 4, les résultats de diffraction X obtenus sur le $ZnGeN_2$ indiquent que notre matériau est polycristallin sans présenter d'orientation préférentielle particulièrement marquée. Les résultats MEB indiquent une croissance en structure colonnaire. L'imagerie MEB de la surface de l'échantillon combinée à des mesures AFM indique que la surface présente de multiples facettes. Ces facettes peuvent également être observées en imagerie MET, voir figure 98. Tous ces éléments semblent indiquer que nous nous trouvons pour l'élaboration du $ZnGeN_2$ entre la zone *Ic* et la zone *T* du schéma en figure 97.

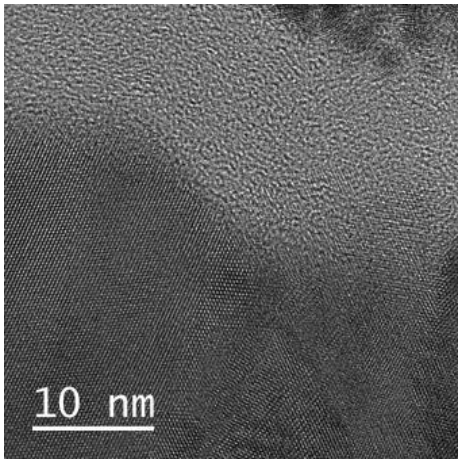



FIGURE 98 – Observation des facettes de croissance à la surface du film de $ZnGeN_2$. La zone plus claire sur le dessus correspond au dépôt de carbone (et en haut à droite un peu de platine déposé au FIB).

Pour le $ZnSnN_2$, les résultats de diffraction X et l'évaluation du coefficient de texture de Harris TC que nous détaillerons dans la partie suivante indiquent que le $ZnSnN_2$ cristallise selon une orientation préférentielle (002). Les observations MEB montrent une croissance en structure colonnaire et les mesures AFM une topographie de surface en forme de dômes assez arrondis. Ces éléments nous permettent de conclure que pour l'élaboration du $ZnSnN_2$, nous nous trouvons plutôt dans la zone II de la figure 97.

En pulvérisation cathodique, on parle généralement de température de travail qui est la température relative du substrat $T^*$. Celle-ci se calcule comme étant le rapport entre la température appliquée au substrat $T_S$ et la température de fusion du matériau déposé $T_M$ ($T^* = T_S/T_M$) [117]. Nos dépôts de $ZnGeN_2$ et de $ZnSnN_2$ sont élaborés à une température de substrat $T_S$ identique. Or, nous venons de voir que le $ZnGeN_2$ correspond à une structure de croissance plutôt positionnée entre la zone *Ic* et la zone *T* du schéma 97, alors que le $ZnSnN_2$ correspond à une structure de croissance plutôt positionnée dans la zone II. Nous pouvons donc en déduire que la température de fusion du $ZnSnN_2$ doit être bien inférieure à celle du $ZnGeN_2$. De plus, les calculs théoriques prédisent une énergie de formation moins élevée pour le $ZnSnN_2$ que pour le $ZnGeN_2$ [17, 40] ce qui indique que la formation du matériau $ZnSnN_2$ est bien facilitée.

### 5.2.2 Diffraction des rayons X

L'analyse structurale est réalisée sur le diffractomètre *D8 Advance* de *Bruker* présenté au chapitre 2. Nous n'observons pas de différence de cristallinité notable entre les échantillons déposés sur substrat de saphir et ceux déposés sur substrat de silicium. Le substrat de silicium présente cependant un pic de diffraction à $2\theta \approx 33°$ qui se superpose avec des pics correspondant à notre matériau ; c'est pourquoi nous choisissons d'exploiter les diffractogrammes obtenus sur saphir, voir figure 99(a).

Nous pouvons dire de façon globale que le $ZnSnN_2$ cristallise mieux que le $ZnGeN_2$ car ses pics sont beaucoup plus intenses. Nous observons de plus une dépendance linéaire entre la position des pics et la composition (voir figure 99(b)), en accord avec la loi de Vegard. L'indexation des pics se fait selon une maille hexagonale et les paramètres de maille ainsi déterminés sont présentés dans le tableau 23.

| $x$ | 0 | 0.2 | 0.4 | 0.7 | 0.9 | 1 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $a$ (Å) | 3.22 | 3.25 | 3.30 | 3.35 | 3.39 | 3.41 |
| $c$ (Å) | 5.22 | 5.27 | 5.32 | 5.40 | 5.47 | 5.51 |

TABLE 23 – Paramètres de maille $a$ et $c$ du $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ avec indexation hexagonale.

On observe également une évolution de l'orientation préférentielle de croissance en fonction de la composition. Alors que le $ZnSnN_2$ présente une importante orientation selon l'axe $c$ (pic (002) intense et présence du pic (004)), le $ZnGeN_2$ ne révèle pas une orientation cristalline aussi marquée et plusieurs orientations cristallines apparaissent. Il est à noter que l'intensité du pic (002) augmente avec la concentration en étain. Nous avons ainsi calculé le coefficient de texture de Harris TC afin de quantifier l'affinité du matériau à se structurer selon une orientation cristalline donnée. Celui-ci se calcule de la manière suivante [118] :

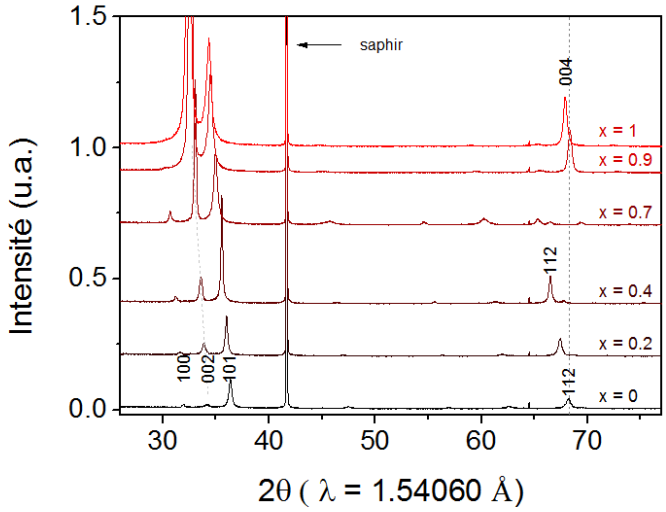
$$TC_{hkl} = \frac{I_{hkl}}{I^0_{hkl}} \times \left( \frac{1}{N} \sum \frac{I_{hkl}}{I^0_{hkl}} \right)^{-1} , \tag{14}$$

avec $N$ le nombre de pics considérés (10 dans notre cas), $I_{hkl}$ l'intensité du pic expérimental et $I^0_{hkl}$ l'intensité du pic théorique, que nous avons pris dans ce cas dans la fiche PDF 01-079-4259 pour toutes les valeurs de $x$ de l'alliage, aucun

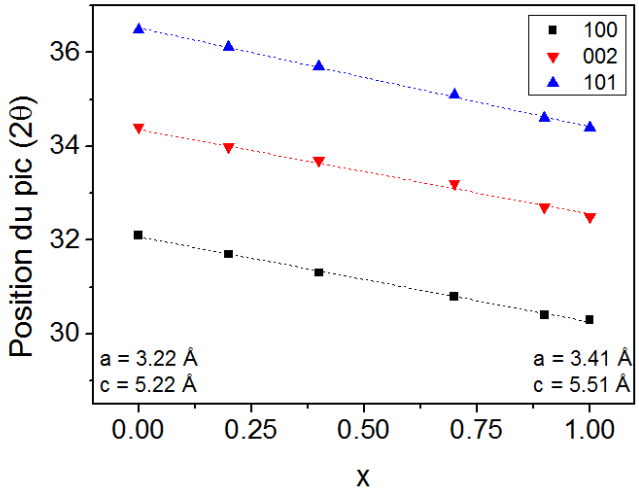
diagramme de poudre n'étant à ce jour disponible dans les bases de données cristallographiques pour le $ZnSnN_2$. Ce coefficient $TC_{hkl}$ permet d'attribuer des valeurs de texturation aux différentes directions cristallographiques observées dans un diffractogramme, par rapport à l'intensité théorique de cette direction.

Le coefficient TC ainsi calculé sur la série de $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ est représenté sur la figure 100(a). Le coefficient TC est également calculé pour une deuxième série de $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$, élaboré dans des conditions de croissance identiques, voir figure 100(b).

Nous observons tout d'abord que la direction préférentielle de croissance est la direction *c* [002] pour les échantillons riches en étain pour les deux séries d'échantillons, comme on peut le voir avec les valeurs élevées de TC des pics (002) et (004). Les échantillons plus riches en germanium semblent, quant à eux, ne pas s'orienter de manière particulière. De plus, les échantillons riches en germanium ne cristallisent pas de la même manière pour les deux séries malgré des conditions d'élaboration identiques. Ceci est en accord avec l'interprétation des résultats de la partie 5.2.1 où nous avons identifié les zones *Ic* - *T* de la figure 97 comme étant les zones de croissance des dépôts riches en germanium. Les atomes diffusent au mieux au sein du même germe et chaque germe croît ainsi selon sa propre orientation cristalline. On obtient ainsi des diffractogrammes avec des orientations cristallines qui semblent être aléatoires d'une élaboration à l'autre. En incorporant de l'étain, on se déplace vers la zone *II* de la figure 97, où les atomes peuvent diffuser de grain à grain et le matériau peut croître selon une orientation préférentielle, qui est l'axe *c* dans notre cas.

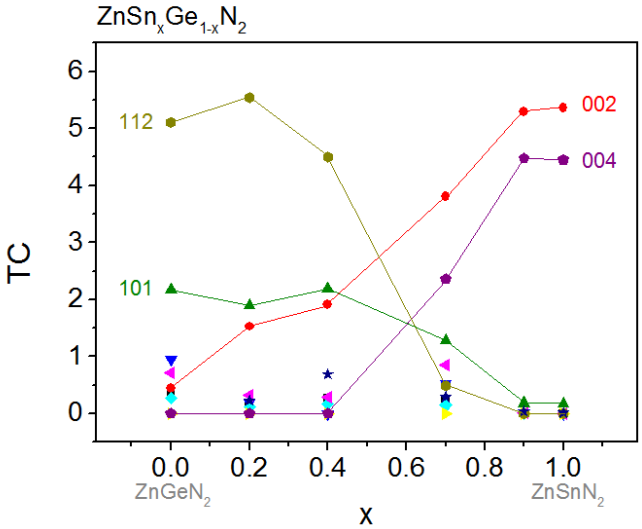



(a)

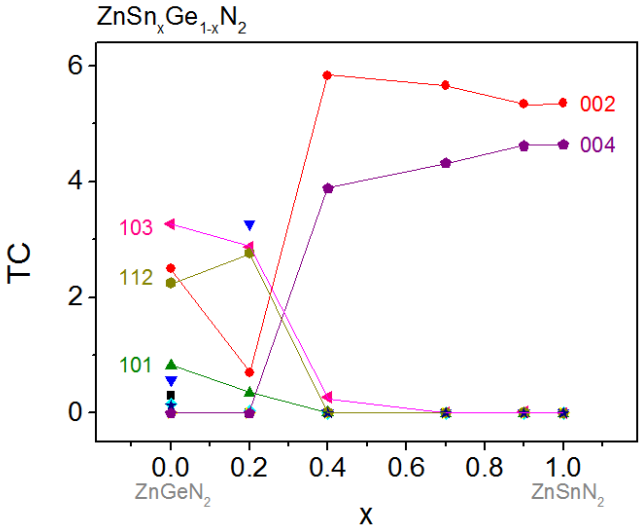



(b)

FIGURE 99 – (a) : Évolution des diffractogrammes du $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$. (b) : Évolution de la position des pics de diffraction (100), (002) et (101).




(a)




(b)

FIGURE 100 – Calcul du coefficient de texture de Harris TC pour le $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$, pour deux séries élaborées dans des conditions identiques.

### 5.2.3 Microscopie électronique à transmission

La lame FIB d'un échantillon de $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ avec $x = 0.2$ est observée au MET afin d'analyser l'effet de l'incorporation d'étain sur la structure du matériau. Le substrat de GaN est préparé en température sous vide la veille du dépôt et les conditions d'élaboration sont les suivantes : on applique un courant de 0.07 A aux cibles de zinc et d'étain ainsi qu'une puissance de 80 W sur la cible de germanium. Le flux de gaz est de 30 sccm d'azote, la pression est de 1.3 Pa et la température du porte-substrats est de 220°C. Avec une durée de dépôt de 20 minutes, l'épaisseur de l'échantillon est de $\approx$ 400 nm.

La structure colonnaire de ce film mince peut être observée en figure 101. L'acquisition d'images est difficile sur cet échantillon car il évolue (se dégrade) après un certain temps d'exposition au faisceau d'électrons. La zone en bas à droite de la figure 101 montre un exemple d'une telle dégradation après l'acquisition d'images de l'interface $GaN/ZnSn_{0.2}Ge_{0.8}N_2$. Cette détérioration au passage du faisceau d'électrons a déjà été observée en interne sur des lames FIB de $ZnSnN_2$.

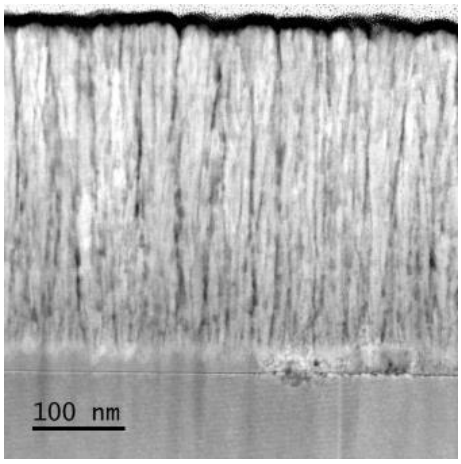
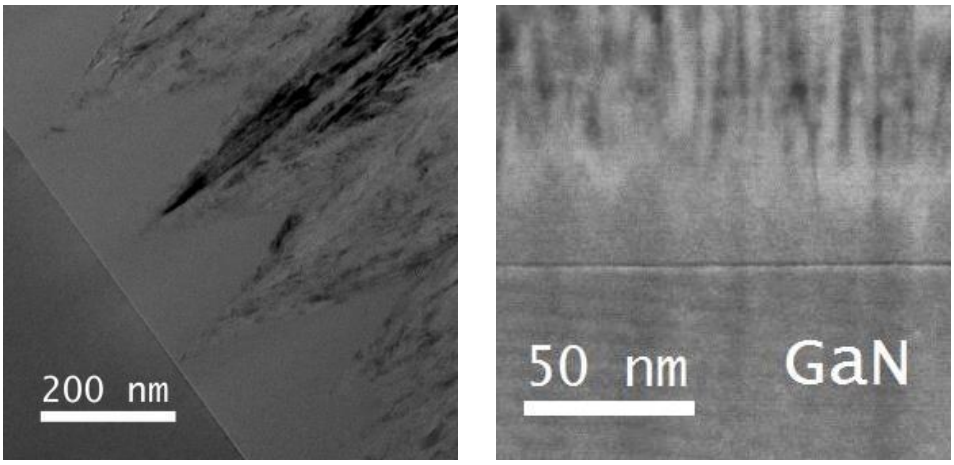



FIGURE 101 – Observation au MET de la structure d'une couche mince de $ZnSn_{0.2}Ge_{0.8}N_2$. (La zone en bas à droite est dégradée par le faisceau d'électrons.)

De manière globale, les sites de nucléation des colonnes de croissance semblent être plus proches de l'interface avec le substrat (figures 101 et 102(b)) pour le $ZnSn_{0.2}Ge_{0.8}N_2$ que pour le $ZnGeN_2$ sans ajout d'étain (figure 102(a)). En effet, tandis que l'observation de $ZnGeN_2$ sur la figure 102(a) indique une distance moyenne approximative comprise entre une vingtaine et une centaine de nanomètres avant l'observation de la couche cristalline, le faible ajout d'étain dans le $ZnSn_{0.2}Ge_{0.8}N_2$ permettrait de nucléer après seulement 20 à 25 nm de croissance

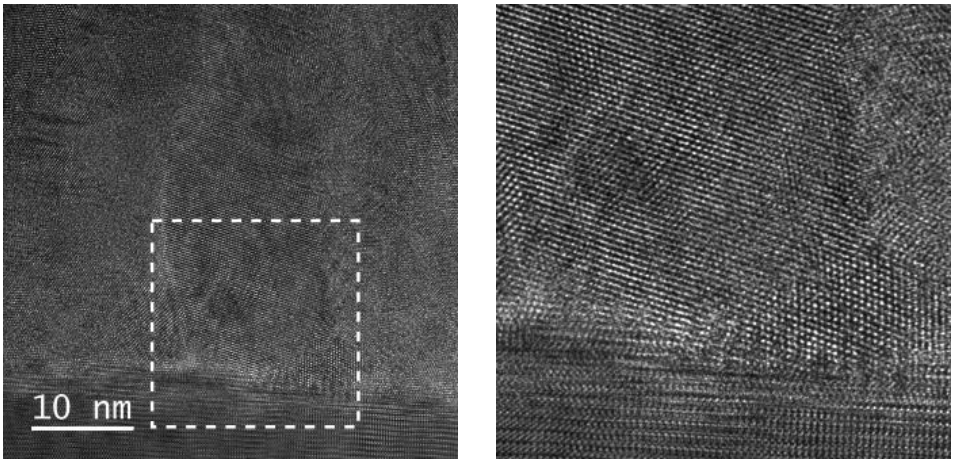
et d'être totalement colonnaire après une vingtaine de nanomètres de croissance. La zone intermédiaire entre le substrat et les colonnes semble en outre être moins amorphe et présenter des cristallites de taille plus grande.




(a) (b)

FIGURE 102 – Nucléation des colonnes de croissances cristallines, (a) : pour du $ZnGeN_2$ jusqu'à une distance de $\approx$ 100 nm de l'interface et (b) : pour du $ZnSn_{0.2}Ge_{0.8}N_2$ à $\approx$ 20 - 25 nm de l'interface avec le substrat de GaN.

Comme pour le $ZnGeN_2$, certaines colonnes cristallines semblent également prendre pied directement sur la surface du GaN (voir figure 103). L'orientation cristalline du $ZnSn_{0.2}Ge_{0.8}N_2$ apparaît cependant "tiltée" par rapport à celle du substrat. La surface non plane et rugueuse du GaN pourrait être à l'origine de cette désorientation.




(a) (b)

FIGURE 103 – (a) : Colonne de croissance prenant pied sur la surface du GaN. (b) : Zoom du carré en tirets blancs.

Même si les observations faites dépendent fortement de la coupe de la lame FIB, le nombre de colonnes nucléant à la surface du GaN semble plus élevé pour le $ZnSn_{0.2}Ge_{0.8}N_2$ que pour le $ZnGeN_2$. La figure 104 représente ainsi la proximité de deux colonnes.

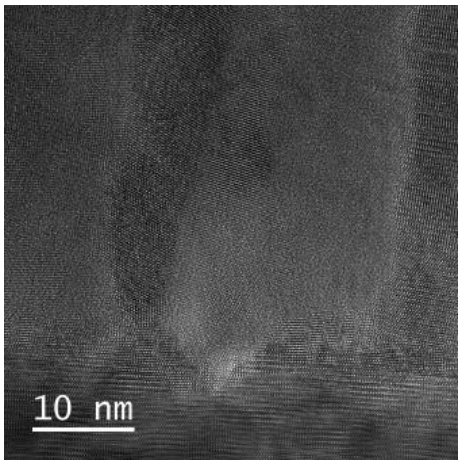



FIGURE 104 – Deux colonnes nucléant à la surface du GaN.

Non seulement le nombre d'amorces de cristallisation à la surface du substrat semble plus élevé, mais les zones ainsi cristallisées semblent également plus étendues (voir figure 105).

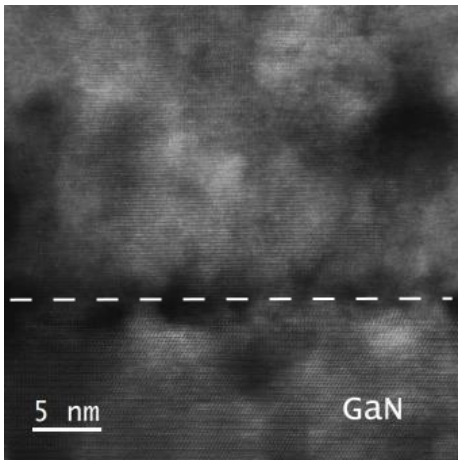



FIGURE 105 – Large zone paraissant épitaxiée sur le GaN. L'interface entre le $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ et le GaN est représentée par la ligne en pointillés.

Ces résultats semblent souligner les observations faites précédemment dans ce chapitre qui indiquent que l'ajout d'étain dans l'alliage influence fortement la structure du matériau en facilitant sa cristallisation selon l'axe $c$.

### 5.2.4 Spectroscopie Mößbauer

La spectroscopie Mößbauer est mise en œuvre sur les échantillons de $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ avec $x = 0.2$, $x = 0.7$ et $x = 1$ avec un montage de chez *WissEl* équipé d'un détecteur *RiKon-5*. Cette méthode repose sur l'absorption de rayons $\gamma$ par les noyaux d'étain de l'échantillon. Elle permet de déduire le degré d'oxydation de l'étain ainsi que le nombre de sites cristallographiques occupés par l'étain dans le matériau. Les mesures sont faites en réflexion avec une source de $CaSnO_3$ pour laquelle le degré d'oxydation de l'étain est +IV. L'énergie des rayons $\gamma$ émis est de E = 23.9 keV ($\lambda$ = 51.9 pm). Une vibration de la source permet d'obtenir une modulation de l'énergie incidente par un effet de Doppler. En fonction de leur environnement chimique (différent de celui du noyau d'étain émetteur), les noyaux d'étain absorbeurs vont absorber les rayons $\gamma$ à ces énergies légèrement décalées et il est ainsi possible de mesurer le déplacement isomérique (IS, *isomeric shift*) et l'éclatement quadrupolaire (EQ) (figure 106) des atomes d'étain de l'échantillon.

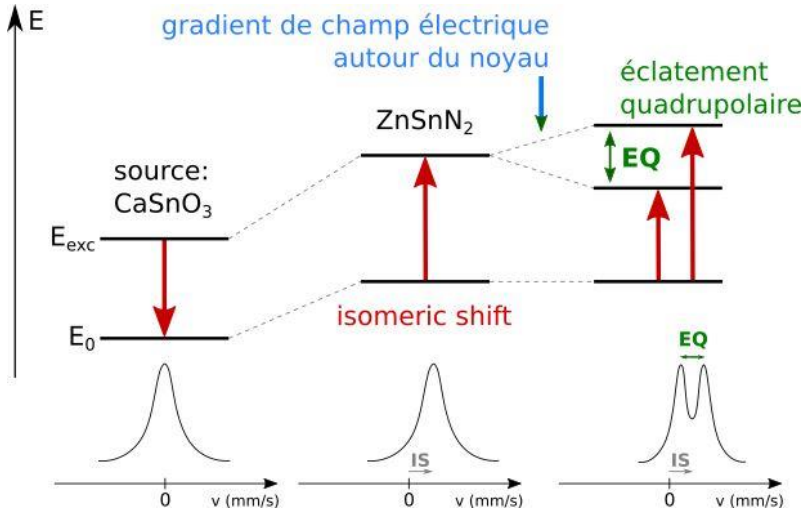



FIGURE 106 – Représentation schématique des niveaux d'énergie du noyau d'étain et du spectre mesuré correspondant (en bas). On mesure le déplacement isomérique et l'éclatement quadrupolaire des noyaux d'étain du matériau par rapport aux noyaux d'étain de la source.

Les résultats des mesures sont représentés en figure 107. L'ajustement (pointillés rouges) qui est réalisé sur les données expérimentales (en noir) avec un seul doublet est très correct. Les valeurs des déplacements isomériques et éclatements quadrupolaires obtenues par cet ajustement sont reportées dans le tableau 24.

Un déplacement isomérique de 1.06 mm/s signifie que le degré d'oxydation

des atomes d'étain est de +IV [119]. L'étain forme donc bien quatre liaisons avec l'azote en formant un tétraèdre, structure présentée au chapitre 1. Le fait que les données expérimentales peuvent être ajustées avec un seul doublet nous indique que, dans l'ensemble du matériau, l'étain se positionne dans un seul site cristallographique.

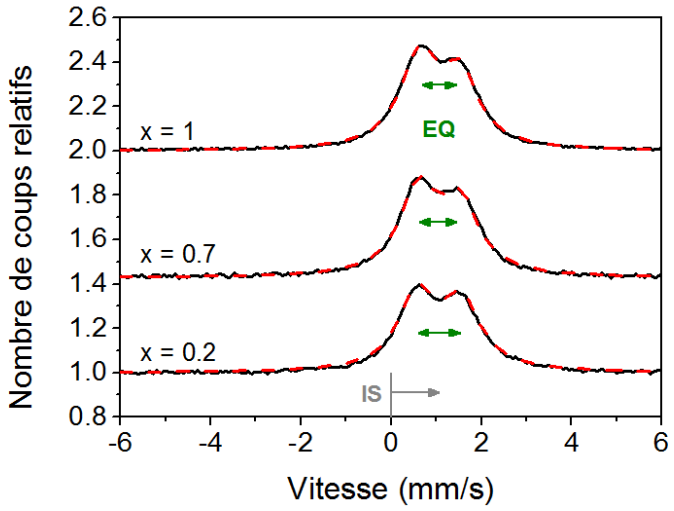



FIGURE 107 – Résultats de la spectroscopie Mößbauer des échantillons de $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ avec $x = 0.2$, $x = 0.7$ et $x = 1$. En noir les données expérimentales, en pointillés rouges l'ajustement.

| $x$ | IS (mm/s) | EQ (mm/s) |
|---|---|---|
| 0.2 | 1.06 | 0.97 |
| 0.7 | 1.06 | 0.93 |
| 1 | 1.06 | 0.90 |

TABLE 24 – Déplacement isomérique et éclatement quadrupolaire obtenus en spectroscopie Mößbauer sur $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$.

Un éclatement quadrupolaire non-nul peut indiquer une déformation du tétraèdre formé par l'atome d'étain et les atomes d'azote. Nous voyons que cet éclatement quadrupolaire diminue avec les valeurs de $x$ croissantes, ce qui pourrait signifier qu'en augmentant la teneur d'étain, la déformation du tétraèdre diminue. Ceci pourrait s'expliquer par la meilleure qualité cristallographique des échantillons riches en étain observée en DRX, pour lesquels la maille cristalline serait plus régulière et moins déformée.

Nous observons également qu'au sein du doublet, la "bosse" de gauche est légèrement plus intense que l'autre. Ceci nous indique qu'il y a une orientation préférentielle dans le matériau. Cet effet est d'autant plus marqué avec les valeurs de $x$ croissantes, ce qui est en accord avec les observations de texturation faites dans les parties précédentes.

Les diffractogrammes et spectres Mößbauer acquis après un recuit pendant 12 heures à 400°C sous flux d'azote et d'hydrogène (atmosphère légèrement réductrice pour éviter toute oxydation) de l'échantillon $ZnSn_{0.7}Ge_{0.3}N_2$ ne présentent aucune différence par rapport aux données acquises avant recuit. Ceci révèle qu'aucun changement microstructural n'a lieu sous l'effet de la température dans ces conditions.

### 5.2.5 Spectroscopie FTIR

L'acquisition des spectres FTIR de cette série d'échantillon de $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ est réalisée en plusieurs étapes. La première série de mesures est effectuée dans les mêmes conditions que celles présentées au chapitre 3. Les mesures sont faites sur un *Bruker IFS55* au LETI sous flux d'azote pour éviter toute contribution atmosphérique. Le porte-échantillon est tournant et permet d'orienter les échantillons déposés sur silicium de manière à ce que l'angle d'incidence du rayon polarisé P soit celui de Brewster (65° dans ce cas). Un substrat de silicium vierge est utilisé comme référence. La séparatrice utilisée est une KBr/Ge et le détecteur DTGS s'arrête à 400 $cm^{-1}$. Les spectres d'absorbance FTIR ainsi obtenus et normalisés à l'épaisseur des échantillons sont représentés sur la figure 108.

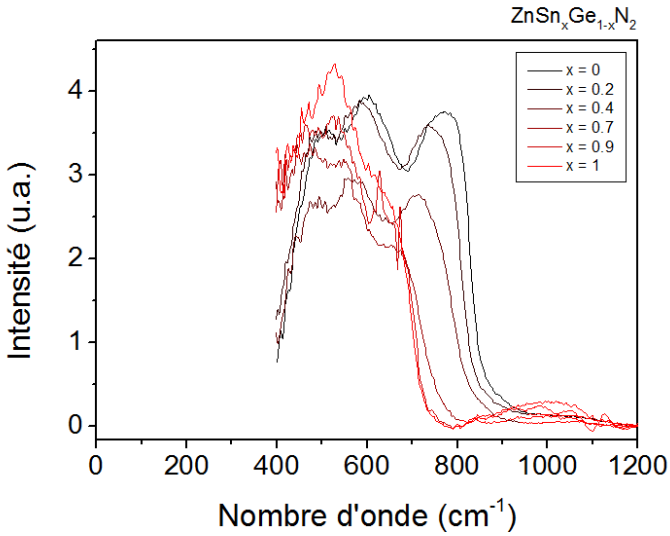



FIGURE 108 – Première série de mesures FTIR pour laquelle le détecteur s'arrête à 400 $cm^{-1}$.

Nous voyons que la gamme de nombre d'onde sondée (jusqu'à 400 $cm^{-1}$) suffit pour observer un spectre qui apparaît complet pour le $ZnGeN_2$. Néanmoins, comme les modes de vibration se décalent vers les nombres d'onde plus bas lorsque la teneur en étain augmente, il est nécessaire de faire des mesures dans l'infrarouge lointain sur les échantillons de $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$. Une deuxième série de mesures est ainsi réalisée au LETI sur un spectromètre *Bruker VERTEX70V* sous vide primaire et avec un angle d'incidence de 65°. Un substrat vierge de silicium poli double face et d'épaisseur 700 µm, tel qu'il sert aux dépôts, est utilisé comme référence. La séparatrice utilisée est en silicium et le détecteur DLaTGS

permet d'aller jusqu'à l'infrarouge lointain. Les spectres ainsi obtenus (toujours normalisés à l'épaisseur des échantillons) sont représentés sur la figure 109.

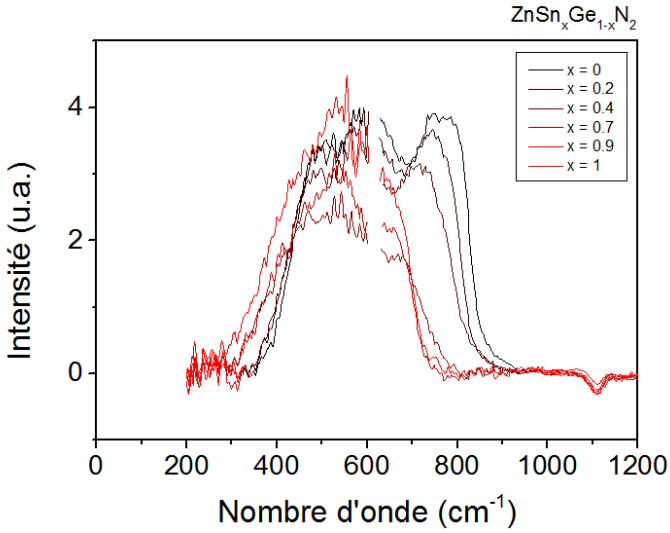



FIGURE 109 – Deuxième série de mesures FTIR avec un détecteur allant jusqu'à l'infrarouge lointain.

Les perturbations observées sont liées à une perte de signal, principalement pour les échantillons riches en étain très réfléchissants qui transmettent moins de signal. Comme les spectres sont bruités, l'ajustement de ces courbes pour l'interprétation des modes de vibration semble délicat.

C'est pourquoi des mesures supplémentaires plus poussées sont réalisées au LCPME. Les spectres sont acquis sur un Nicolet$^{TM}$ 8700 FT-IR de *Thermo Scientific* purgé sous flux d'azote. La référence est toujours le même substrat de silicium vierge et la résolution est fixée à 4 cm$^{-1}$. Les spectres infrarouges dans la gamme 30 - 600 cm$^{-1}$ en transmission sont obtenus avec une source *Globar*, une séparatrice de type "*Solid Substrate*" et un détecteur DTGS-PE. Les spectres infrarouges dans la gamme 400 - 4000 cm$^{-1}$ sont quant à eux enregistrés en transmission avec une source *Globar*, une séparatrice KBr et un détecteur DTGS-KBr (sulfate de triglycine deutérée) devant être refroidi à la température de l'azote liquide. Les spectres acquis sont ensuite superposés sur la gamme commune 400 - 600 cm$^{-1}$ de manière à obtenir un spectre continu de 60 - 4000 cm$^{-1}$. Les résultats sont représentés sur la figure 110. Le dispositif expérimental permettant de faire varier l'angle d'incidence, des mesures sont également réalisées en angle afin de tester la possibilité d'observer une évolution des modes de vibration en fonction de l'angle d'incidence. À l'exception d'une perte de signal aux grands angles, nous

n'avons observé aucune sensibilité des modes en fonction de l'angle d'incidence. Le matériau étudié est sans doute trop polycristallisé.

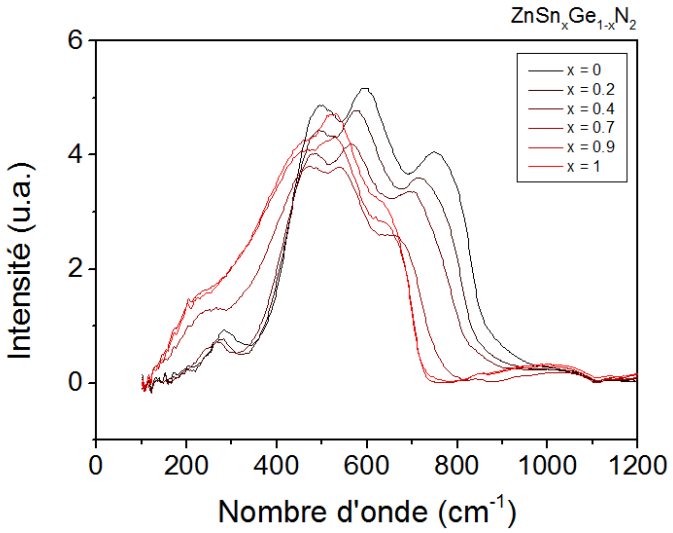



FIGURE 110 – Mesures FTIR jusque l'infrarouge lointain obtenues en superposant les mesures sur deux gammes de transmission.

Les spectres obtenus peuvent, à présent, être ajustés avec des gaussiennes afin d'identifier les modes de vibration. L'ajustement du spectre de $ZnGeN_2$ se trouve à titre d'exemple en figure 111. Cet ajustement est réalisé avec 5 gaussiennes pour toutes les valeurs $x$ de $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$. L'évolution de la position de ces 5 pics est représentée sur la figure 112.
De façon globale, nous observons un décalage des modes de vibration vers les plus petits nombres d'onde lorsque l'on substitue le germanium par l'étain. Le mode de vibration autour de 750 cm$^{-1}$ pour $ZnGeN_2$ identifié au chapitre 3 comme étant une signature de la liaison Ge-N, diminue jusqu'à 650 cm$^{-1}$ lorsque l'on augmente la concentration en étain dans l'alliage. Ce décalage progressif du mode de vibration vers les petits nombres d'onde pourrait être la signature de la substitution progressive des atomes de germanium par les atomes d'étain plus lourds et la formation de la liaison Sn-N dans l'alliage. Le mode de vibration dans l'infrarouge lointain présente la même évolution, de 280 cm$^{-1}$ à 200 cm$^{-1}$. Il pourrait lui-aussi être attribué à une liaison Ge-N évoluant progressivement vers une liaison Sn-N.

L'évolution un peu moins marquée ($< 50$ cm$^{-1}$) du mode de vibration à $\approx$ 600 cm$^{-1}$ dans l'alliage $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ ne semble pas contredire l'hypothèse que nous avons formulée au chapitre 3 sur le $ZnGeN_2$ amorphe. Ce mode identifié comme la signature d'une liaison de type Zn-N-Ge pourrait évoluer vers les plus

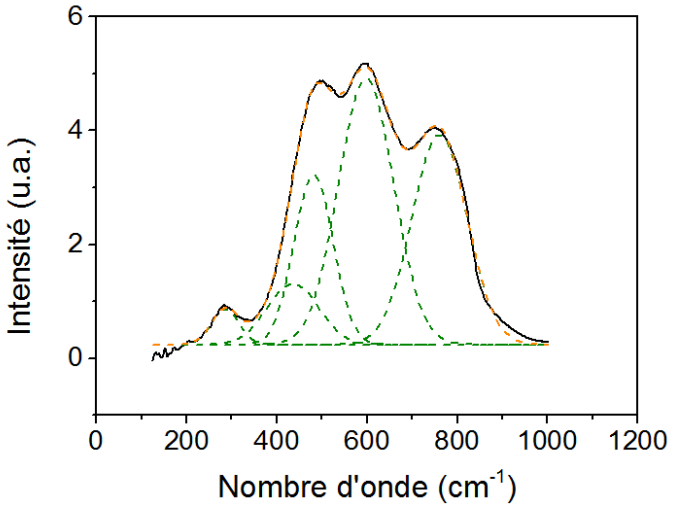



FIGURE 111 – Ajustement du spectre expérimental FTIR de $ZnGeN_2$ par 5 gaussiennes (en vert). Le cumul de ces gaussiennes est représenté en orange.

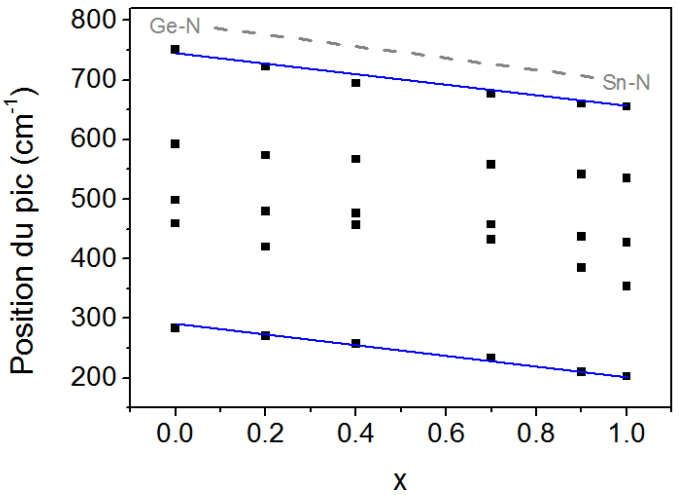



FIGURE 112 – Évolution de la position des 5 pics d'ajustement en fonction de la composition du $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ pour les mesures faites à un angle d'incidence de 15°. Les mesures aux autres angles sont identiques.

petits nombres d'onde pendant la formation de l'alliage quaternaire et la création de liaisons Zn-N-Sn.

Le mode de vibration autour de 500 $cm^{-1}$ a, quant à lui, été identifié précédemment comme appartenant à la liaison Zn-N et ne devrait donc pas évoluer en position dans le matériau $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$. Cependant, ce mode de vibration semble lui aussi se décaler vers des nombres d'onde plus petits sans pour autant présenter un décalage aussi important que les autres modes liés aux liaisons Sn-N. On peut supposer ici que l'environnement chimique différent en présence d'étain soit à l'origine d'un décalage progressif de la vibration de la liaison Zn-N.

### 5.2.6 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est réalisée avec une source laser à 532 nm. Les résultats avec correction de ligne de base sont reportés sur la figure 113. De façon globale, les différents modes de vibration se décalent vers des fréquences moins élevées lorsque la teneur en étain croît, ce qui est cohérent avec le fait que l'atome d'étain est plus lourd que celui de germanium et que les vibrations s'en trouvent décalées vers les basses fréquences (cette même tendance est observée en spectroscopie FTIR). Ces spectres sont en outre similaires au spectre Raman rapporté dans la littérature pour du $ZnSn_{0.3}Ge_{0.7}N_2$ déposé par pulvérisation cathodique par *Shing et al.* [81], voir figure 114. Aucun pic Raman n'apparaît distinctement ; nos alliages présentent plutôt la signature d'un verre de phonons correspondant à une densité d'états élargie par de nombreux défauts.

Les densités d'états calculées pour le $ZnGeN_2$ et le $ZnSnN_2$ sont représentées en figure 115, ainsi qu'un élargissement gaussien de la superposition des modes phonons et les spectres expérimentaux issus de la littérature ainsi que ceux de cette étude. Même si un ajustement et l'identification des modes observés n'a pas pu être réalisé, la forme des spectres obtenus semble néanmoins assez bien correspondre aux résultats attendus par les calculs.

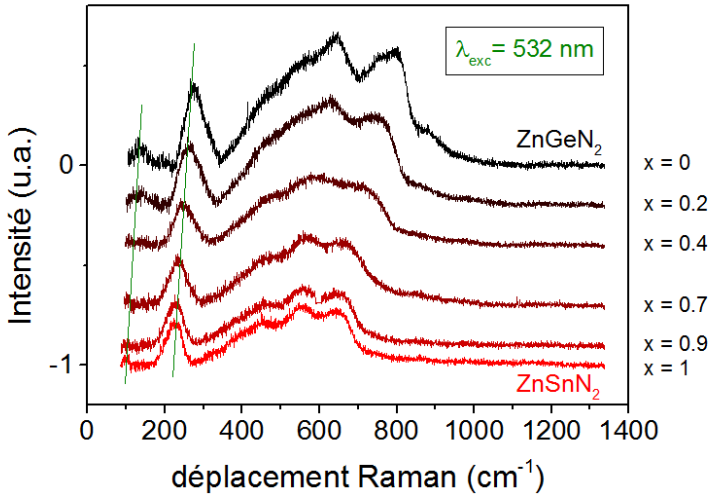



FIGURE 113 – Spectres Raman pour le $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$.

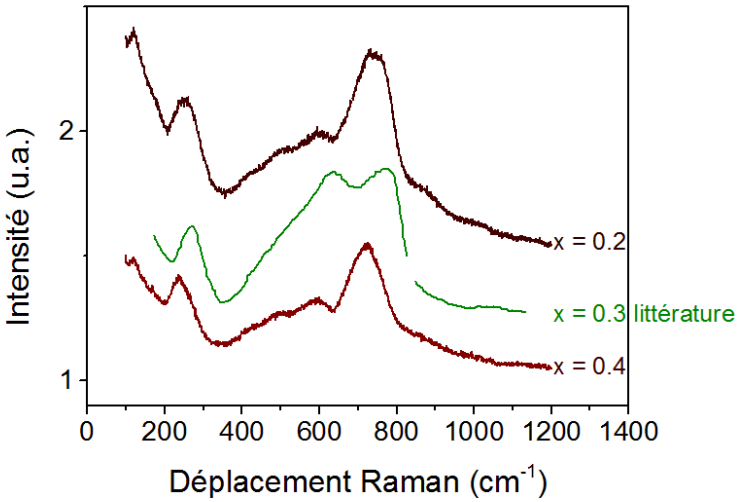
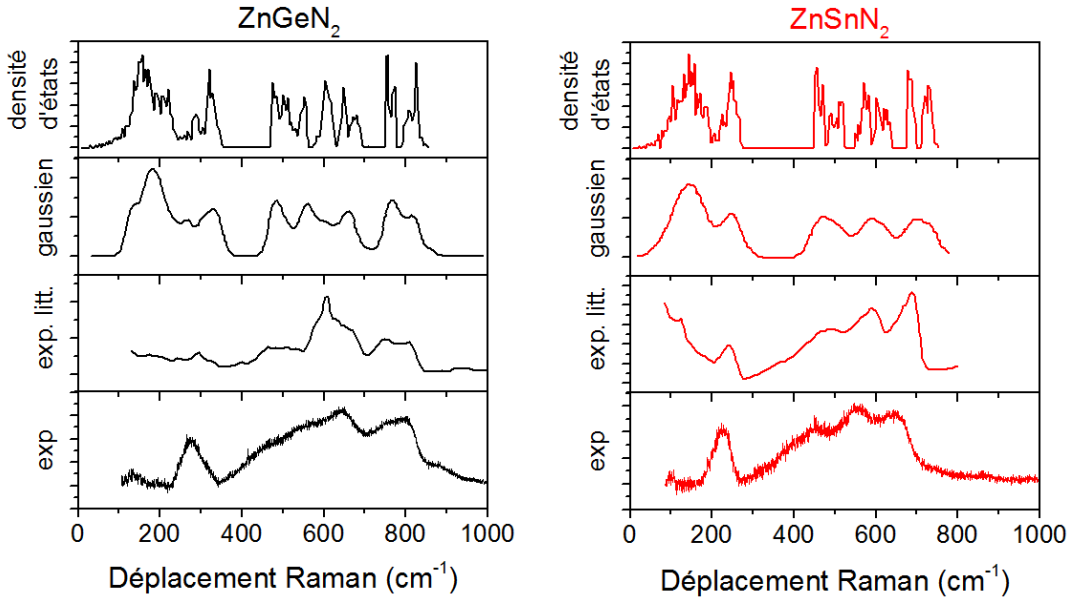



FIGURE 114 – Comparaison d'un spectre Raman de la littérature de $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ avec $x = 0.3$ (courbe verte, issue de [81]) avec les spectres expérimentaux de cette étude pour $x = 0.2$ et $x = 0.4$ (spectres bruts sans correction de ligne de base).




(a) (b)

FIGURE 115 – Densités d'états et spectres Raman expérimentaux pour $ZnGeN_2$ (a) et $ZnSnN_2$ (b) (les axes des ordonnées correspondent à des intensités en unités arbitraires). Les densités d'états sont extraites de calculs de *Paudel et al.* [40]. Le deuxième spectre (qualifié de "gaussien") correspond à un élargissement gaussien de la superposition des modes phonons et est extrait de calculs de *Lambrecht et al.* [39] pour (a) et de *Quayle et al.* [120] pour (b). Le spectre expérimental de la littérature est extrait de mesures sur des plaquettes cristallines de $ZnGeN_2$ par *Peshek et al.* [70] et de $ZnSnN_2$ polycristallin élaboré par une méthode de vapeur-liquide-solide par *Quayle et al.* [120].

## 5.3 Étude des propriétés électriques et optiques

### 5.3.1 Comportement électrique

Les mesures électriques sont effectuées au GeePs sur les échantillons déposés sur substrats de verre. Ils sont posés sur le doigt froid d'un cryostat d'*Air Liquide* qui permet de couvrir la gamme de température 100 - 450 K. Ils peuvent être illuminés par un système de LED fournissant un éclairement uniforme avec un flux lumineux de $10^{14}$ à $5\times10^{15}$ photons/cm$^2$s. Les longueurs d'onde disponibles sont 385, 450, 532, et 650 nm. Les mesures électriques sont réalisées avec un K617 *Keithley* qui permet à la fois de polariser et de mesurer le courant jusqu'à des valeurs de 10 fA. Une tension de 100 V est appliquée entre les deux électrodes coplanaires en laque d'argent séparées par 1 mm. La longueur des électrodes est de 7 mm et la surface de la tranche mesurée est ainsi de $7 \times d$, avec $d$ l'épaisseur de la couche mince (voir tableau 20). La conductivité est mesurée pour chaque échantillon en fonction de la température.

L'évolution de la conductivité électrique $\sigma$ à trois températures est représentée sur la figure 116. La résistivité $\rho$ peut être déduite de $\sigma$ par l'équation : $\rho = 1/\sigma$ et est représentée en figure 117.

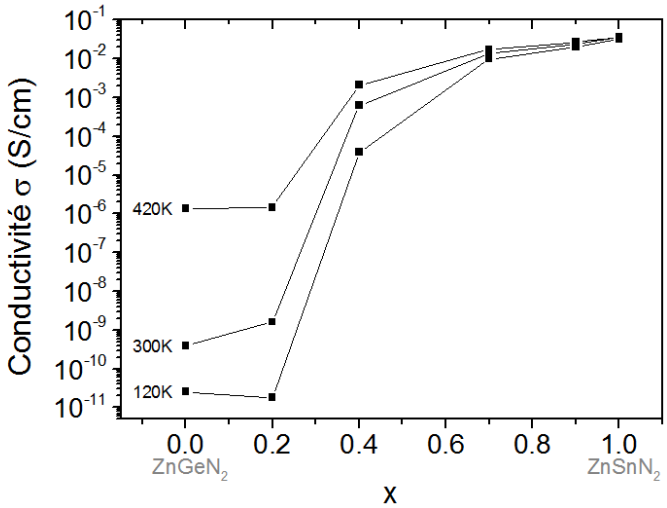



FIGURE 116 – Conductivité de l'alliage $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$.

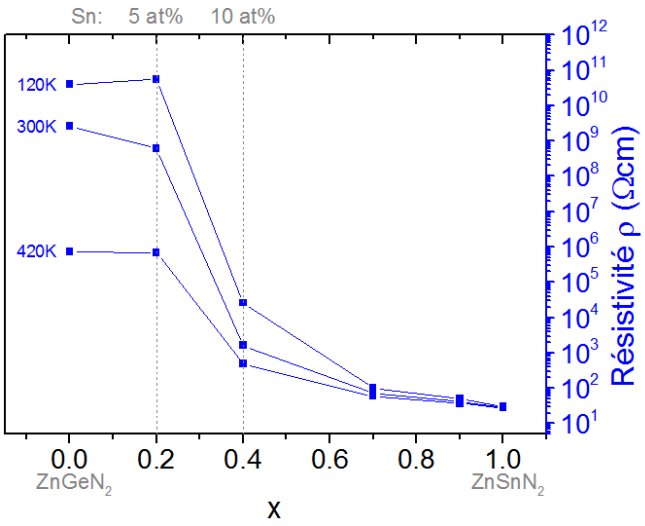



FIGURE 117 – Résistivité de l'alliage $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$.

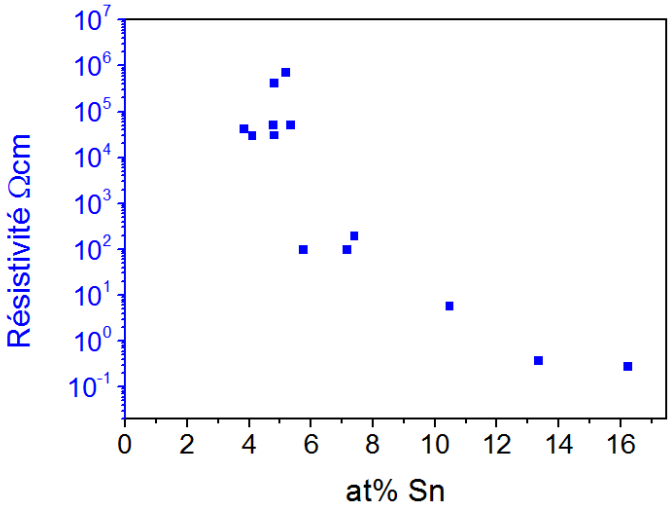



FIGURE 118 – Résistivité à 300 K du $Zn(Sn,Ge)N_2$ élaboré par pulvérisation cathodique. Données issues de *Shing et al.* [80].

Les échantillons $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ riches en germanium ($0 \leq x \leq 0.5$) présentent un comportement semi-conducteur typique avec une diminution de la résistivité avec la température. En effet, le $ZnGeN_2$ présente une évolution sur plusieurs ordres de grandeur, entre $4\times10^{10}$ Ωcm et $7\times10^{5}$ Ωcm, lorsque la température croît de 120 K à 420 K. En revanche, le $ZnSnN_2$ présente un caractère plutôt "métallique" et sa résistivité ne varie presque pas avec la température et est de l'ordre de seulement 30 Ωcm (un métal pur a cependant des résistivités très inférieures de l'ordre de $\rho \approx 10^{-3}$ Ωcm [121]).

Cette diminution sur plusieurs ordres de grandeur de la résistivité avec la concentration en étain pourrait être attribuée à la diminution du gap du matériau (comme nous allons le voir dans la partie 5.3.5) et à une augmentation du nombre de porteurs thermiquement activés dans la bande de conduction de l'alliage. De plus, la substitution du germanium par l'étain pourrait augmenter le nombre d'électrons disponibles pour la conduction parce que le germanium est plus électronégatif que l'étain et, par conséquent, moins bon donneur d'électrons [80].

Les valeurs de ρ données dans la littérature pour du $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ élaboré par pulvérisation cathodique par *Shing et al.* [80] sont représentées en figure 118. Pour une même concentration en étain, les échantillons élaborés par *Shing et al.* présentent une résistivité de deux ordres de grandeur inférieure à nos échantillons (à température ambiante, pour $x = 0.4$ soit 10 at% Sn, $\rho \approx 10^3$ Ωcm dans notre étude et $\rho \approx 10^1$ Ωcm pour *Shing et al.* [80]). D'autres équipes rapportent des mesures de résistivité de couches minces de l'ordre de ρ = 0.3 - 0.4 Ωcm pour du $ZnGeN_2$ élaboré par croissance en phase vapeur (*Larson et al.* [14]) et de l'ordre de 300 Ωcm pour du $ZnGeN_2$ élaboré par synthèse à haute pression (*Endo et al.* [58]). Pour le $ZnSnN_2$, *Alnjiman et al.* [19] rapportent des valeurs de ρ = 0.229 Ωcm pour des couches minces hautement cristallines élaborées par pulvérisation cathodique. *Qin et al.* [122] rapportent pour des couches minces de $ZnSnN_2$ également élaborées par pulvérisation cathodique des valeurs de $\rho > 10^2$ Ωcm qui diminuent après traitement thermique (ρ = 61.26 Ωcm pour un traitement à 200°C, ρ = 17.03 Ωcm pour un traitement à 300°C et ρ = 4.61 Ωcm pour un traitement à 350°C). Ces différences de résistivité apparaissent très clairement dépendantes des méthodes d'élaboration utilisées. Les échantillons élaborés par pulvérisation cathodique présentent des structures polycristallines voire nanocristallines avec beaucoup de défauts et la résistivité est ainsi plus élevée que dans des matériaux présentant une qualité cristalline meilleure. *Shing et al.* [81] mettent en évidence

l'influence de la microstructure en étudiant les propriétés électriques de couches monocristallines de $ZnGeN_2$ élaborées par MBE et de couches nanocristallines de $ZnGeN_2$ élaborées par pulvérisation cathodique.

La figure 119 présente les résultats de conductivité pour toutes les températures, avec et sans exposition lumineuse ($\sigma_{ph}$ et $\sigma_{dark}$). Comme les valeurs de $\sigma_{ph}$ et $\sigma_{dark}$ sont confondues, les échantillons ne sont donc pas photoconducteurs à ce flux. L'évolution de la conductivité apparaît linéaire en fonction de 1/T pour $0 \leq x \leq 0.7$, ce qui signifie que le transport des charges se fait dans les états étendus (bande de conduction ou de valence). Dans ce cas, la conductivité s'écrit [123] :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) , \tag{15}$$

avec $\sigma_0$ un facteur qui dépend de la mobilité et de la concentration en porteurs, $k_B$ la constante de Boltzmann, $T$ la température et $E_a$ l'énergie d'activation. Celle-ci correspond à la différence d'énergie entre le niveau de Fermi et l'énergie du haut de la bande de valence ou du bas de la bande de conduction (selon si le matériau est dopé $p$ ou $n$). L'énergie d'activation $E_a$ peut être déterminée par tracé d'Arrhenius en ajustant la partie linéaire de $\log(\sigma)$ en fonction de $1/T$ pour laquelle (-$E_a$) est le coefficient directeur (voir figures 119 (a), (b), (c) et (d)). Son évolution est représentée sur la figure 120. $E_a$ décroît ainsi pour les valeurs de $x$ croissantes, jusqu'à devenir difficile à déterminer à partir de $x = 0.7$ car la conductivité des échantillons riches en étain augmente très rapidement. Une faible énergie d'activation signifie que les porteurs de charges remplissent des états très proches, soit de la bande de conduction si les porteurs libres sont des électrons, soit de la bande de valence si les porteurs libres sont des trous. Dans le cas du $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ riche en étain, il semble raisonnable de penser que les porteurs majoritaires sont les électrons.

Des mesures d'effet Hall pourraient venir compléter l'étude des propriétés électriques du matériau, en fournissant par exemple le type de porteurs libres, leur densité, leur masse effective et leur mobilité.

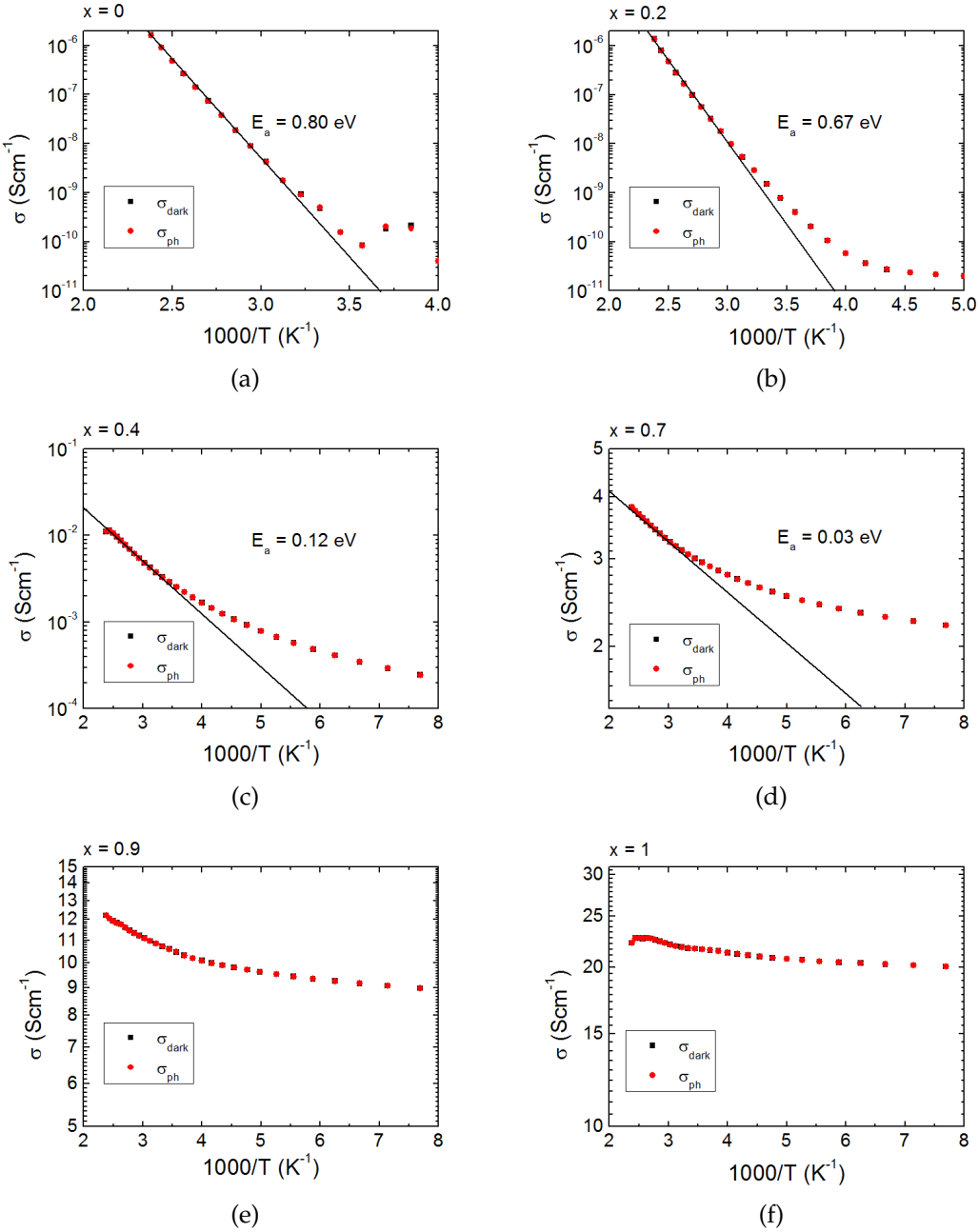



FIGURE 119 – Conductivités électriques avec et sans exposition lumineuse pour les échantillons de $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$.

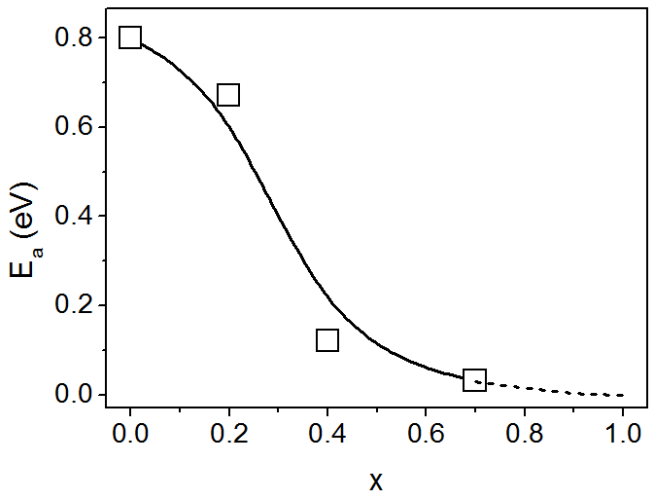



FIGURE 120 – Évolution de l'énergie d'activation du $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$.

### 5.3.2 Ellipsométrie

Les mesures d'ellipsométrie ont été réalisées au moyen d'un équipement *Horiba UVISEL* au LCP-A2MC à Metz, sur les échantillons déposés sur substrats de silicium poli double face. L'indice de réfraction $n$ et le coefficient d'extinction $k$ sont modélisés en utilisant une formule de dispersion de Tauc-Lorentz et un modèle de Drude. Comme dans le chapitre 3, les données sont ajustées en considérant un système bi-couche en incluant la rugosité de surface. Les résultats sont représentés sur la figure 121.

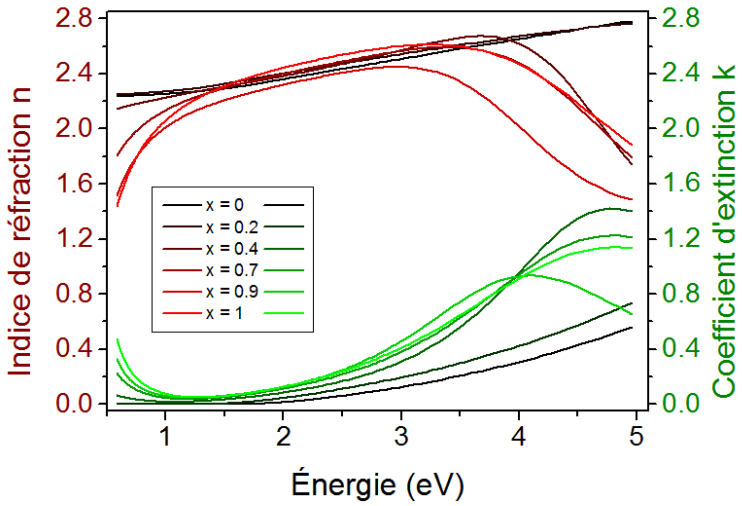



FIGURE 121 – Indice de réfraction $n$ et coefficient d'extinction $k$ déterminés par ellipsométrie sur le $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$.

L'absorption en-dessous de 1 eV pour les échantillons riches en étain est due aux porteurs libres. Ces porteurs génèrent également une diminution de la partie réelle de la fonction diélectrique. Au-delà de 3 eV et pour $x \geq 0.4$ apparaît une transition qui correspond à une bande d'absorption sur $k$. D'après les relations de Kramers-Kronig, une bande sur $k$ se matérialise par une forte variation d'indice $n$ et c'est pourquoi nous observons cette variation d'indice au-delà de 3 eV.

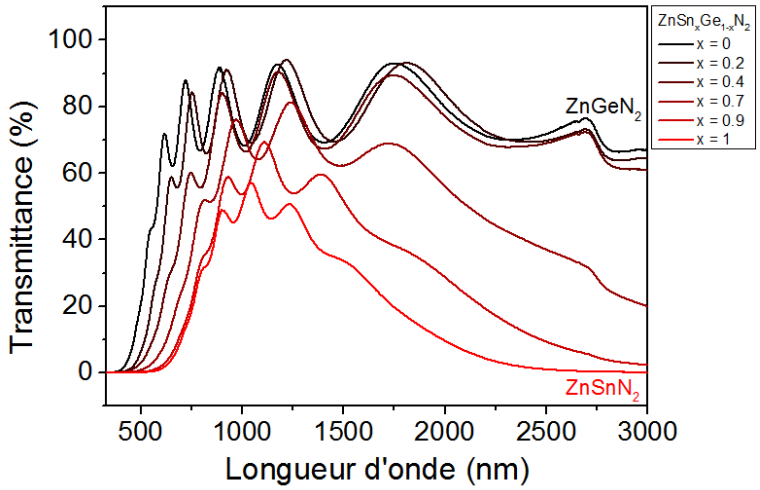
### 5.3.3 Spectroscopie UV-Vis-NIR

Les résultats des mesures en transmission sont représentés en figure 122(a). La transmittance présente une forte variation du seuil d'absorption lorsque la concentration en étain augmente. De plus, tandis que les échantillons riches en germanium sont transparents dans l'infrarouge (au-delà de $\approx 1000$ nm), le comportement des échantillons riches en étain est très différent, avec une diminution de la transmittance d'autant plus importante que la concentration en étain croît.

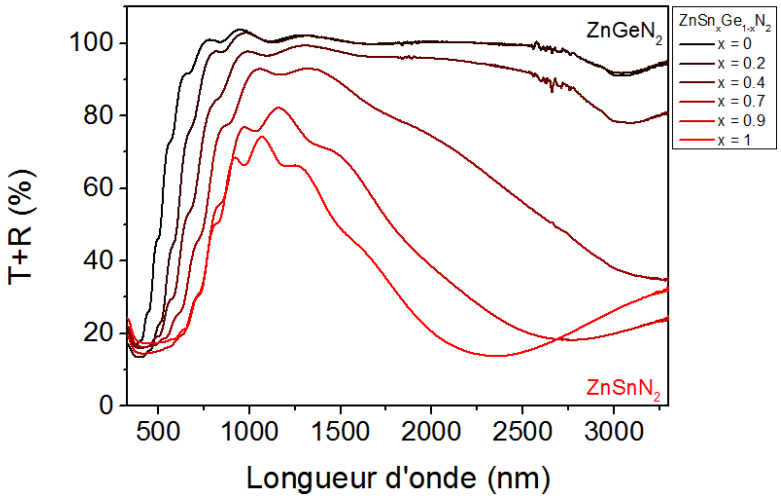
C'est ainsi que, pour compléter les mesures en transmission, des mesures en réflexion sont effectuées sur un spectrophotomètre UV-Vis-NIR *Cary 7000* de *Agilent*. La somme de la transmittance (T) et de la réflectance (R) est représentée sur la figure 122(b). Dans l'infrarouge ($\lambda > 1000$ nm), T+R $\approx 100\%$ pour les échantillons riches en germanium, il n'y a pas donc pas d'absorption en dehors du gap. Pour les échantillons riches en étain, T+R $< 100\%$. La perte de signal en transmission infrarouge ne s'explique donc pas seulement par une réflexion plus importante des échantillons riches en étain, mais bel et bien par une absorption en dessous du gap. Cette caractéristique est en accord avec l'évolution et l'augmentation du coefficient d'extinction $k$ en deçà de 1 eV (= 1240 nm) obtenu en ellipsométrie. Cette absorption pourrait être due à la présence de porteurs libres dans les échantillons riches en étain et correspondre à des effets de résonance plasmonique. La longueur d'onde plasmon est donnée par [124] :

$$\lambda_p = 2\pi c \left( \frac{\varepsilon_\infty \varepsilon_0 m^*}{N e^2} \right)^{1/2} , \tag{16}$$

avec $N$ la densité de porteurs libres et $m^*$ la masse effective des porteurs libres, $\varepsilon_\infty$ la constante diélectrique, $\varepsilon_0$ la permittivité du vide, $c$ la célérité de la lumière et $e$ la charge électrique de l'électron. Des mesures électriques complémentaires aux nôtres permettraient d'accéder à la densité de porteurs (ainsi que leur masse effective) et donc à la valeur de $\lambda_p$. Ceci permettrait d'analyser plus précisément nos résultats.




(a)




(b)

FIGURE 122 – (a) : Spectres en transmission du $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$. (b) : Somme de la transmittance et de la réflectance du $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$.

### 5.3.4 Photoluminescence

Des mesures de micro-photoluminescence (µPL) ont été réalisées au CEA-LETI sur un équipement *Horiba* de type *LabRAM HR* (source laser à 325 nm, puissance du laser de quelques mW, détecteur CCD visible, 5 secondes de temps d'acquisition) avec un détecteur CCD visible sur les échantillons de $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ déposés sur substrat de saphir. Les résultats des mesures à 5 K sont représentés sur la figure 123. Comme tous les échantillons semblent présenter le même profil, nous analysons un substrat de saphir vierge. Le signal mesuré présente la même allure que les échantillons. Il semble donc qu'aucune émission propre à nos échantillons ne puisse être identifiée sur ces spectres. Les échantillons de $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ de cette étude ne sont donc pas photoluminescents.

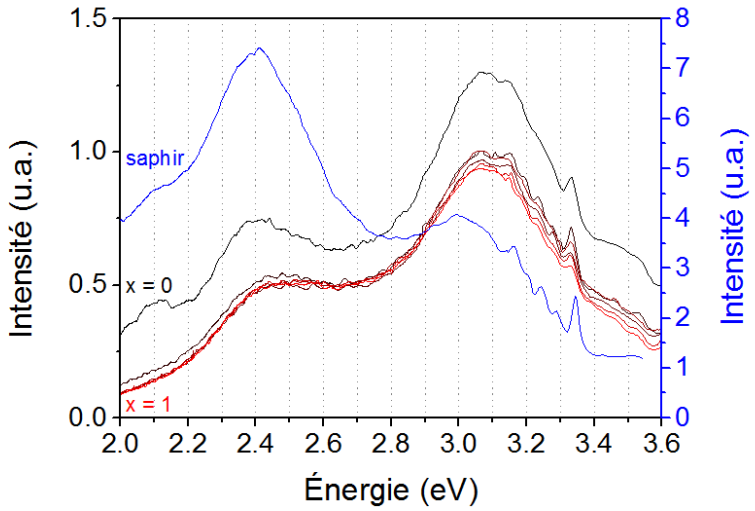



FIGURE 123 – Spectres de photoluminescence du $Zn(Sn,Ge)N_2$ et du substrat de saphir seul à 5 K.

### 5.3.5 Évaluation de la bande interdite

L'énergie de la bande interdite $E_g$ des échantillons de $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ est déterminée via la méthode du plot de Tauc décrite dans le chapitre 2. Son évolution est représentée sur la figure 124. Les valeurs sont cohérentes avec celles rapportées dans la littérature. En effet, *Kikkawa et al.* [59] rapportent une valeur de $E_g$ = 3.1 eV pour des couches minces de $ZnGeN_2$ ($x$ = 0) élaborées par pulvérisation cathodique et *Feldberg et al.* [16] rapportent des valeurs de $E_g$ = 2.12 eV et $E_g$ = 2.38 eV pour des couches minces de $ZnSnN_2$ élaborées par épitaxie par jet moléculaire.

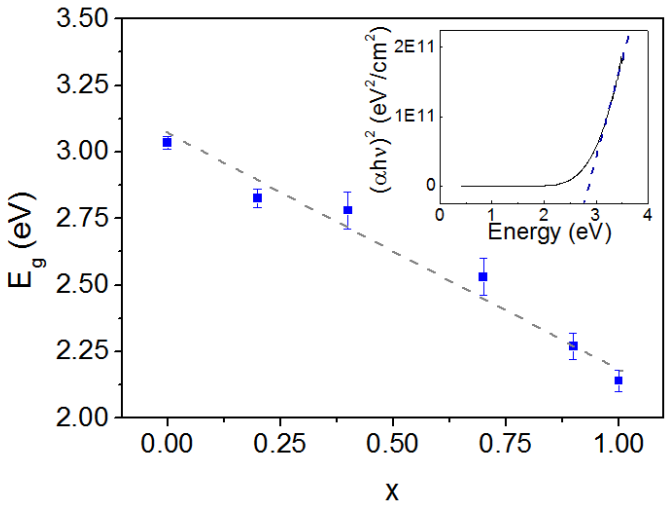



FIGURE 124 – Bande interdite $E_g$ déterminée par plot de Tauc. Les barres d'erreur proviennent du fait que l'épaulement dans le plot de Tauc n'est pas très marqué et que la détermination de $E_g$ est subjective, voir l'insert. **Insert :** Exemple de détermination de $E_g$ par plot de Tauc pour $x$ = 0.2.

La détermination de la bande interdite optique $E_{04}$ à partir du coefficient d'absorption $\alpha$ est plus robuste et sa variation est représentée en figure 125. Cette variation présente une courbure. La courbure de la bande interdite d'un alliage est qualifiée de *band gap bowing*. Un ajustement de cette courbure avec une équation du type :

$$E_g(x) = xE_g(1) + (1-x)E_g(0) - bx(1-x) \tag{17}$$

permet de déterminer le paramètre de courbure $b$ (*bowing parameter*), avec $E_g(1)$ la valeur de la bande interdite de $ZnSnN_2$ et $E_g(0)$ la valeur de la bande interdite de $ZnGeN_2$. Nous déterminons $b$ = 0.87 eV. Cette valeur est plus élevée que

celle déterminée expérimentalement ($b$ = 0.29 eV) et évaluée théoriquement ($b$ = 0.67 eV) par *Narang et al.* [24], mais reste néanmoins très inférieure à celle de l'alliage $In_xGa_{1-x}N$ ($b$ = 1.43 eV [26]). Cette faible valeur de $b$ signifie que la variation de la bande interdite est plus linéaire et sa modulation plus simple pour le $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ que pour l'alliage InGaN correspondant. Ce résultat est encourageant pour la poursuite de l'étude de l'intégration de ce matériau dans les zones actives des LEDs GaN/InGaN.

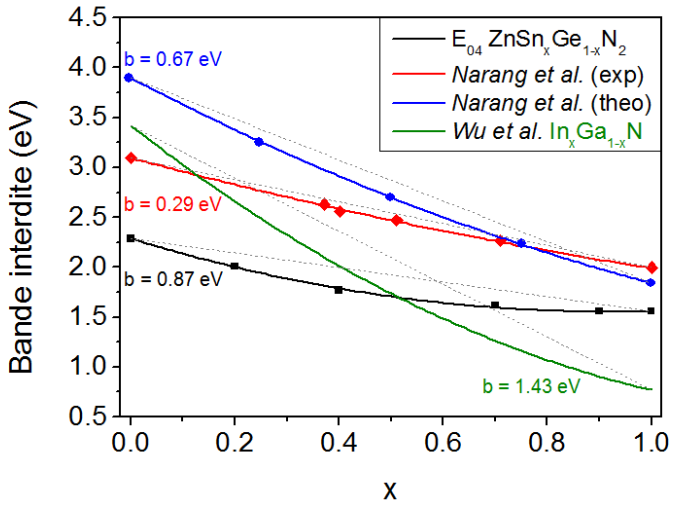



FIGURE 125 – Évolution et détermination de la courbure $b$ du $E_{04}$ (courbe noire). La courbe bleue et la courbe rouge correspondent aux valeurs déterminées par *Narang et al.* [24] pour du $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$, la courbe verte correspond au *band gap bowing* pour l'$In_xGa_{1-x}N$ rapporté par *Wu et al.* [26].

## 5.4 Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre l'évolution des propriétés structurales, électriques et optiques de toute la gamme de l'alliage $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ en substituant progressivement le germanium par de l'étain. L'évolution des propriétés est cohérente tout au long des analyses effectuées. De façon avantageuse par rapport à l'$In_xGa_{1-x}N$ qui présente une ségrégation de phase au-delà de 20% d'indium, le $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ semble former un alliage homogène pour $0 \leq x \leq 1$. L'évolution linéaire des paramètres de maille selon une loi de Vegard ainsi que la variation linéaire des positions des différentes liaisons identifiées en spectroscopie FTIR nous indiquent que la substitution progressive du germanium par l'étain se passe sans séparation de phase. Il est ainsi possible de moduler non seulement les paramètres de maille $a$ (de 3.22 Å à 3.41 Å) et $c$ (de 5.22 Å à 5.51 Å) ainsi que la bande interdite (de 2.1 eV à 3.0 eV), mais également ses propriétés électriques sur plusieurs ordres de grandeur.

La maîtrise de l'élaboration d'un tel alliage présente un grand avantage et offre de nombreuses possibilités pour la conception de dispositifs optoélectroniques innovants, telle qu'une LED émettant jusque dans le proche infrarouge élaborée uniquement avec des semi-conducteurs nitrures.

# Conclusion

Cette thèse a traité de l'étude expérimentale du $ZnGeN_2$, qui est un semiconducteur présentant des propriétés structurales et optiques proches de celles du GaN. Des calculs théoriques indiquent que l'intégration de $ZnGeN_2$ (ou de son alliage contenant de l'étain $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$) dans la zone active d'une LED conventionnelle GaN/InGaN permettrait de décaler la longueur d'onde d'émission jusqu'au rouge et proche infrarouge [13] et d'améliorer l'efficacité d'émission des LEDs nitrure à grande longueur d'onde.

Nous avons tout d'abord décrit dans le chapitre 1 «*$ZnGeN_2$ : étude bibliographique*» les propriétés fondamentales du matériau connues de la littérature ainsi que les principaux résultats des différentes élaborations de ce matériau rapportés à ce jour. Nous avons également décrit les architectures LED pour lesquelles l'intégration du $ZnGeN_2$ améliore les propriétés d'émission lumineuse dans le vert et dans le rouge ainsi que la modélisation de leurs principales caractéristiques optiques et électriques.

Nous avons ensuite décrit dans le chapitre 2 «*Méthodes expérimentales*» le procédé d'élaboration du $ZnGeN_2$ sous forme de couches minces déposées par copulvérisation cathodique magnétron réactive dans une enceinte de dépôt implantée sur l'équipement *TUBE* de l'Institut Jean Lamour. Les méthodes de caractérisation de ces couches minces ont également été décrites et les résultats ont ensuite été présentés dans les trois chapitres suivants.

Le chapitre 3 «*$ZnGeN_2$ amorphe*» présente l'étude des propriétés de couches minces amorphes de nitrure de zinc germanium avec une variation du ratio Zn/Ge. La bande interdite du composé stœchiométrique apparaît réduite par rapport à la forme cristallisée. Le désordre présent dans les couches amorphes fait probablement apparaître des états localisés formés en queue de bande aux frontières de la bande interdite. La structure du matériau semble néanmoins s'améliorer vers un état moins désordonné lorsque la teneur en zinc augmente.

Le chapitre 4 «*$ZnGeN_2$ cristallin*» est dédié à l'étude structurale du $ZnGeN_2$ sous sa forme cristalline au moyen de diffraction des rayons X et d'imagerie MET en ultra-haute résolution. Il apparaît que le matériau cristallise selon une maille hexagonale sans présenter d'orientation cristallographique préférentielle systématique. L'étude de $ZnGeN_2$ en couche ultra-mince est ensuite menée, afin d'initier la faisabilité de son intégration dans la zone active d'une LED InGaN

conventionnelle. Le procédé d'élaboration que nous avons mis au point a permis de déposer une couche de quelques nanomètres seulement. Mais la maîtrise de la composition et de la stœchiométrie s'avère difficile par pulvérisation cathodique magnétron. Le $ZnGeN_2$ semble toutefois se déposer plus facilement sur GaN. Des techniques de croissance telles que la MBE ou la MOVPE seraient plus adaptées à l'élaboration de couches nanométriques et à l'étude de l'épitaxie du $ZnGeN_2$ sur le GaN. Notons toutefois que l'observation en microscopie électronique à transmission de l'interface entre le $ZnGeN_2$ (réalisé par pulvérisation cathodique avec notre procédé d'élaboration) et le substrat de GaN a révélé localement des effets de "quasi-épitaxie".

Le chapitre 5 «*Alliage Zn(Sn,Ge)$N_2$*» présente l'ajout d'étain dans le matériau, avec l'étude de l'évolution de ses propriétés structurales, optiques et électriques. Le $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ semble former un alliage homogène sans ségrégation de phases pour toute la gamme $0 \leq x \leq 1$. Il apparaît ainsi possible de moduler son paramètre de maille $a$ (de 3.22 Å à 3.41 Å) ainsi que sa longueur de bande interdite (de 2.1 eV pour le $ZnSnN_2$ à 3.0 eV pour le $ZnGeN_2$), mais également ses propriétés électriques sur plusieurs ordres de grandeur. Ces différents résultats offrent de nouvelles perspectives pour la conception d'architectures LED innovantes et efficaces à base de semi-conducteurs nitrures et qui émettent sur toute la gamme du visible.

# Références


[1] ONU. *Accord de Paris*. `https://unfccc.int/sites/default/files/french_paris_agreement.pdf` (**2015**). Téléchargé le 02/07/2018 à 11h09.

[2] *JORF n°0189 du 18 août 2015, p. 14263 texte n°1.*

[3] `https://www.energy.gov/eere/ssl/led-lighting-forecast`. Consulté le 29/06/2018 à 15h30.

[4] N. C. CORONEL. *Earth-abundant Zinc-IV-Nitride Semiconductors*. Thèse de doctorat, California Institute of Technology (**2015**).

[5] *Energy Savings Forecast of Solid-State Lighting in General Illumination Applications*. U.S. Deparment of Energy - Energy Efficiency & Renewable Energy (**2014**). Prepared by Navigant Consulting, Inc.

[6] `http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2014/`. Consulté le 23/12/2016 à 9h24.

[7] Y. NARUKAWA, M. ICHIKAWA, D. SANGA, M. SANO et T. MUKAI. *White light emitting diodes with super-high luminous efficacy*. Journal of Physics D : Applied Physics (**2010**). **43**(35) : 354.002.

[8] S. NAKAMURA. *Nobel Lecture : Background story of the invention of efficient blue InGaN light emitting diodes*. Rev. Mod. Phys. (**2015**). **87** : 1139–1151. doi :10.1103/RevModPhys.87.1139.

[9] F. TEMPLIER. *GaN-based emissive microdisplays : A very promising technology for compact, ultra-high brightness display systems*. Journal of the SID (**2016**). doi :10.1002/jsid.516.

[10] J. DAY, J. LI, D. Y. C. LIE, C. BRADFORD, J. Y. LIN et H. X. JIANG. *III-Nitride full-scale high-resolution microdisplays*. Applied Physics Letters (**2011**). **99**(3) : 031.116. doi :10.1063/1.3615679.

[11] M. AUF DER MAUR, A. PECCHIA, G. PENAZZI, W. RODRIGUES et A. DI CARLO. *Efficiency Drop in Green InGaN/GaN Light Emitting Diodes : The Role of Random Alloy Fluctuations*. Phys. Rev. Lett. (**2016**). **116** : 027.401. doi :10.1103/PhysRevLett.116.027401.

[12] M. ROLLES, B. HYOT et P. MISKA. *New Architecture of ZnGeN2/In0.16Ga0.84N Type-II Quantum Well-Based Green Emitting LED*. physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters (**2018**). **0**(0) : 1800.173. doi :10.1002/pssr.201800173.

[13] M. ROLLES. *Étude théorique du matériau et faisabilité des LEDs à base de $ZnGeN_2$*. Thèse de doctorat, Université de Lorraine (**2018**).

[14] W. L. LARSON, H. P. MARUSKA et D. A. STEVENSON. *Synthesis and Properties of $ZnGeN_2$*. Journal of The Electrocheminal Society (**1974**). **121**(12) : 1673–1674.

[15] K. MOMMA et F. IZUMI. *VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data*. Journal of Applied Crystallography (**2011**). **44**(6) : 1272–1276. doi :10.1107/S0021889811038970.

[16] N. FELDBERG, J. D. ALDOUS, W. M. LINHART, L. J. PHILLIPS, K. DUROSE, P. A. STAMPE, R. J. KENNEDY, D. O. SCANLON, G. VARDAR, R. L. FIELD, T. Y. JEN, R. S. GOLDMAN, T. D. VEAL et S. M. DURBIN. *Growth, disorder, and physical properties of $ZnSnN_2$*. Applied Physics Letters (**2013**). **103**(4) : 042109. doi :http://dx.doi.org/10.1063/1.4816438.

[17] W. R. L. LAMBRECHT et A. PUNYA. *Heterovalent ternary II-IV-$N_2$ compounds : perspectives for a new class of wide-band-gap nitrides*, chapitre 15, pages 519–585. III-Nitride Semiconductors and their Modern Devices, Edited by Bernard Gil (**2013**).

[18] F. ALNJIMAN. *$ZnSnN_2$ thin films for photovoltaic applications*. Thèse de doctorat, Université de Lorraine (**2018**).

[19] F. ALNJIMAN, S. DILIBERTO, J. GHANBAJA, E. HAYE, S. KASSAVETIS, P. PATSALAS, C. GENDARME, S. BRUYÈRE, F. CLEYMAND, P. MISKA, P. BOULET et J. PIERSON. *Chemical environment and functional properties of highly crystalline ZnSnN2 thin films deposited by reactive sputtering at room temperature*. Solar Energy Materials and Solar Cells (**2018**). **182** : 30 – 36. ISSN 0927-0248. doi :https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.02.037.

[20] A. PUNYA, T. R. PAUDEL et W. R. L. LAMBRECHT. *Electronic and lattice dynamical properties of II-IV-$N_2$ semiconductors*. physica status solidi (c) (**2011**). **8**(7-8) : 2492–2499. ISSN 1610-1642. doi :10.1002/pssc.201001147.

[21] N. A. EL-MASRY, E. L. PINER, S. X. LIU et S. M. BEDAIR. *Phase separation in InGaN grown by metalorganic chemical vapor deposition*. Applied Physics Letters (**1998**). **72**(1) : 40–42. doi :10.1063/1.120639.

[22] J.-Y. DUBOZ. *Matériaux semi-conducteurs à grand gap III-V à base de GaN*. Techniques de l'ingénieur (**1999**).

[23] A. EVEN, G. LAVAL, O. LEDOUX, P. FERRET, D. SOTTA, E. GUIOT, F. LEVY, I. C. ROBIN et A. DUSSAIGNE. *Enhanced In incorporation in full InGaN heterostructure grown on relaxed InGaN pseudo-substrate*. Applied Physics Letters (**2017**). **110**(26) : 262.103. doi :10.1063/1.4989998.

[24] P. NARANG, S. CHEN, N. C. CORONEL, S. GUL, J. YANO, L.-W. WANG, N. S. LEWIS et H. A. ATWATER. *Bandgap Tunability in Zn(Sn,Ge)N2 Semiconductor Alloys*. Advanced Materials (**2014**). **26**(8) : 1235–1241. doi : 10.1002/adma.201304473.

[25] https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2000/. Consulté le 29/6/2018 à 16h30.

[26] J. WU, W. WALUKIEWICZ, K. M. YU, J. W. AGER, E. E. HALLER, H. LU et W. J. SCHAFF. *Small band gap bowing in In1-xGaxN alloys*. Applied Physics Letters (**2002**). **80**(25) : 4741–4743. doi :10.1063/1.1489481.

[27] I.-H. HO et G. B. STRINGFELLOW. *Solid phase immiscibility in GaInN*. Applied Physics Letters (**1996**). **69**(18) : 2701–2703. doi :10.1063/1.117683.

[28] T. DETCHPROHM, M. ZHU, Y. LI, L. ZHAO, S. YOU, C. WETZEL, E. A. PREBLE, T. PASKOVA et D. HANSER. *Wavelength-stable cyan and green light emitting diodes on nonpolar m-plane GaN bulk substrates*. Applied Physics Letters (**2010**). **96**(5) : 051.101. doi :10.1063/1.3299257.

[29] M. TAKEGUCHI, M. R. MCCARTNEY et D. J. SMITH. *Mapping In concentration, strain, and internal electric field in InGaN/GaN quantum well structure*. Applied Physics Letters (**2004**). **84**(12) : 2103–2105. doi :10.1063/1.1689400.

[30] U. T. SCHWARZ et M. KNEISSL. *Nitride emitters go nonpolar*. physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters (**2007**). **1**(3) : A44–A46. doi :10.1002/pssr.200750018.

[31] T. TAKEUCHI, S. SOTA, M. KATSURAGAWA, M. KOMORI, H. TAKEUCHI, H. AMANO et I. AKASAKI. *Quantum-Confined Stark Effect due to Piezoelectric Fields in GaInN Strained Quantum Wells*. Japanese Journal of Applied Physics (**1997**). **36**(Part 2, No. 4A) : L382–L385. doi :10.1143/jjap.36.l382.

[32] T. WERNICKE, S. PLOCH, V. HOFFMANN, A. KNAUER, M. WEYERS et M. KNEISSL. *Surface morphology of homoepitaxial GaN grown on non- and semipolar GaN substrates*. physica status solidi (b) (**2011**). **248**(3) : 574–577. doi :10.1002/pssb.201046346.

[33] K. YAMANE. *Scaling Semi-Polar Substrates*. https://www.compoundsemiconductor.net/article/91897-scaling-semi-polar-substrates.html. Consulté le 13/12/2016 à 10h38.

[34] J. HARTMANN, A. WAAG, A. AVRAMESCU et M. STRASSBURG. *Leuchtende Türme - Dreidimensionale LEDs sorgen für hocheffiziente Beleuchtung*. Physik Journal 15, Nr. 11, Wiley-VCH Verlag (**2016**).

[35] C. G. VAN DE WALLE. *Optoelectronic devices based on $ZnGeN_2$ integrated with group III-V nitrides*. United States Patent (**2000**). N°6121639.

[36] A. PUNYA et W. R. L. LAMBRECHT. *Band offsets between $ZnGeN_2$, GaN, ZnO, and $ZnSnN_2$ and their potential impact for solar cells*. Phys. Rev. B (**2013**). **88** : 075.302. doi :10.1103/PhysRevB.88.075302.

[37] A. P. JAROENJITTICHAI, S. LYU et W. R. L. LAMBRECHT. *Erratum : Band offsets between* $ZnGeN_2$*, GaN, ZnO, and* $ZnSnN_2$ *and their potential impact for solar cells [Phys. Rev. B 88, 075302 (2013)].* Phys. Rev. B (**2017**). **96** : 079.907. doi :10.1103/PhysRevB.96.079907.

[38] S. LIMPIJUMNONG, S. N. RASHKEEV et W. R. L. LAMBRECHT. *Electronic Structure and Optical Properties of* $ZnGeN_2$. MRS Internet Nitride Semicond. Res. 4S1, G6.11 (**1999**).

[39] W. R. L. LAMBRECHT, E. ALLDREDGE et K. KIM. *Structure and phonons of* $ZnGeN_2$. Phys. Rev. B (**2005**). **72** : 155.202. doi :10.1103/PhysRevB.72.155202.

[40] T. R. PAUDEL et W. R. L. LAMBRECHT. *First-principles study of phonons and related ground-state properties and spectra in Zn-IV-*$N_2$ *compounds*. Phys. Rev. B (**2008**). **78** : 115.204. doi :10.1103/PhysRevB.78.115204.

[41] T. R. PAUDEL et W. R. L. LAMBRECHT. *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** : 039.901. doi : 10.1103/PhysRevB.87.039901.

[42] T. R. PAUDEL et W. R. L. LAMBRECHT. *First-principles calculations of elasticity, polarization-related properties, and nonlinear optical coefficients in Zn-IV-*$N_2$ *compounds*. Phys. Rev. B (**2009**). **79** : 245.205. doi :10.1103/PhysRevB.79.245205.

[43] A. PUNYA, W. R. L. LAMBRECHT et M. VAN SCHILFGAARDE. *Quasiparticle band structure of Zn-IV-*$N_2$ *compounds*. Phys. Rev. B (**2011**). **84** : 165.204. doi :10.1103/PhysRevB.84.165204.

[44] A. PUNYA. *Quasiparticle self-consistent GW band structures of III-N, II-IV-*$N_2$ *semiconductors and band offsets*. Thèse de doctorat, Case Western Reserve University (**2013**).

[45] M. HAGEMANN, C. BHANDARI et W. R. LAMBRECHT. *Vibrational modes in the* $Pmc2_1$ *structure of* $ZnGeN_2$. Solid State Communications (**2016**). **233** : 46 – 49. ISSN 0038-1098. doi :https://doi.org/10.1016/j.ssc.2016.02.013.

[46] D. SKACHKOV, A. PUNYA JAROENJITTICHAI, L.-Y. HUANG et W. R. L. LAMBRECHT. *Native point defects and doping in* $ZnGeN_2$. Phys. Rev. B (**2016**). **93** : 155.202. doi :10.1103/PhysRevB.93.155202.

[47] V. L. SHAPOSHNIKOV, A. V. KRIVOSHEEVA, F. ARNAUD D'AVITAYA, J.-L. LAZZARI et V. E. BORISENKO. *Structural, electronic and optical properties of II-IV-*$N_2$ *compounds (II = Be, Zn ; IV = Si, Ge).* physica status solidi (b) (**2008**). **245**(1) : 142–148. ISSN 1521-3951. doi :10.1002/pssb.200743400.

[48] J. RUFINUS. *Magnetic properties of M-doped (M=Mn, Cr, or V)* $ZnSiN_2$. Journal of Applied Physics (**2009**). **105**(7) : 07C509 – 07C512. ISSN 00218979.

[49] J. RUFINUS. *Ab-initio calculation of magnetic properties of Gd-doped $ZnGeN_2$*. Journal of Applied Physics (**2011**). **109**(7) : 07C315. doi :10.1063/1.3553938.

[50] H. YILDIRIM. *Donor binding energies in a GaN/$ZnGeN_2$ quantum well* (**2017**). doi :10.1016/j.spmi.2017.07.008. à paraître dans : *Superlattices and Microstructures*.

[51] N. L. ADAMSKI, Z. ZHU, D. WICKRAMARATNE et C. G. V. DE WALLE. *Hybrid functional study of native point defects and impurities in ZnGeN2*. Journal of Applied Physics (**2017**). **122**(19) : 195.701. doi :10.1063/1.4999790.

[52] K. P. STREUBEL, H. JEON, L.-W. TU et M. STRASSBURG (éd.). *High-efficiency green light-emitting diodes based on InGaN-$ZnGeN_2$ type-II quantum wells*, volume 9003 de *Light-Emitting Diodes : Materials, Devices, and Applications for Solid State Lighting XVII*. SPIE (**2014**). doi :10.1117/12.2038756.

[53] L. HAN, K. KASH et H. ZHAO. *Designs of blue and green light-emitting diodes based on type-II InGaN-$ZnGeN_2$ quantum wells*. Journal of Applied Physics (**2016**). **120**(10) : 103102. doi :http://dx.doi.org/10.1063/1.4962280.

[54] L. HAN, C. LIEBERMAN et H. ZHAO. *Study of intersubband transitions in GaN-$ZnGeN_2$ coupled quantum wells*. Journal of Applied Physics (**2017**). **121**(9) : 093.101. doi :10.1063/1.4977696.

[55] J.-I. HWANG, R. HASHIMOTO, S. SAITO et S. NUNOUE. *Development of InGaN-based red LED grown on (0001) polar surface*. Applied Physics Express (**2014**). **7**(7) : 071.003. doi :10.7567/apex.7.071003.

[56] M. MAUNAYE et J. LANG. *Préparation et propriétés de $ZnGeN_2$*. Materials Research Bulletin (**1970**). **5**(9) : 793 – 796. ISSN 0025-5408. doi :http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408(70)90029-2.

[57] M. WINTENBERGER, M. MAUNAYE et Y. LAURENT. *Groupe spatial et ordre des atomes de zinc et de germanium dans $ZnGeN_2$*. Materials Research Bulletin (**1973**). **8**(9) : 1049 – 1053. ISSN 0025-5408. doi :http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408(73)90109-8.

[58] T. ENDO, Y. SATO, H. TAKIZAWA et M. SHIMADA. *High-pressure synthesis of new compounds, $ZnSiN_2$ and $ZnGeN_2$ with distorted wurtzite structure*. Journal of Materials Science Letters (**1992**). **11**(7) : 424–426. ISSN 1573-4811. doi : 10.1007/BF00728730.

[59] S. KIKKAWA et H. MORISAKA. *RF-sputter deposition of Zn-Ge nitride thin films*. Solid State Communications (**1999**). **112**(9) : 513 – 515. ISSN 0038-1098. doi :http://dx.doi.org/10.1016/S0038-1098(99)00389-0.

[60] L. ZHU, P. MARUSKA, P. NORRIS, P. YIP et L. BOUTHILLETTE. *Epitaxial Growth and Structural Characterization of Single Crystalline $ZnGeN_2$*. MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research (**1999**). **4**(S1) : 149–154. doi :10.1557/S1092578300002374.

[61] A. OSINSKY, V. FUFLYIGIN, L. D. ZHU, A. B. GOULAKOV, J. W. GRAFF et E. F. SCHUBERT. *New concepts and preliminary results for SiC bipolar transistors : $ZnSiN_2$ and $ZnGeN_2$ heterojunction emitters*. Dans *High Performance Devices, 2000. Proceedings. 2000 IEEE/Cornell Conference on*. ISSN 1529-3068 (**2000**) pages 168–172. doi :10.1109/CORNEL.2000.902534.

[62] S. J. PEARTON, M. E. OVERBERG, C. R. ABERNATHY, N. A. THEODOROPOULOU, A. F. HEBARD, S. N. G. CHU, A. OSINSKY, V. FUFLYIGIN, L. D. ZHU, A. Y. POLYAKOV et R. G. WILSON. *Magnetic and structural characterization of Mn-implanted, single-crystal $ZnGeSiN_2$*. Journal of Applied Physics (**2002**). **92**(4) : 2047–2051. doi :10.1063/1.1490621.

[63] J. MUTH, A. CAI, A. OSINSKY, H. EVERITT, B. COOK et I. AVRUTSKY. *Optical Properties of II-IV-$N_2$ Semiconductors*. Dans *Materials Research Society Symposium Proceedings*, volume 831 (**2005**) pages E11.45.1–E11.45.5.

[64] R. VIENNOIS, T. TALIERCIO, V. POTIN, A. ERREBBAHI, B. GIL, S. CHARAR, A. HAIDOUX et J.-C. TÉDENAC. *Prospective investigations of orthorhombic $ZnGeN_2$ : synthesis, lattice dynamics and optical properties*. Materials Science and Engineering : B (**2001**). **82**(1-3) : 45 – 49. ISSN 0921-5107. doi :http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5107(00)00699-1.

[65] T. MISAKI, K. TSUCHIYA, D. SAKAI, A. WAKAHARA, H. OKADA et A. YOSHIDA. *Growth and characterization of $ZnGeN_2$ by using remote-plasma enhanced metalorganic vapor phase epitaxy*. physica status solidi (c) (**2003**). **0**(3) : 1080–1080. ISSN 1610-1642. doi :10.1002/pssc.200301546.

[66] T. MISAKI, A. WAKAHARA, H. OKADA et A. YOSHIDA. *Optical properties of $ZnGeN_2$ epitaxial layer*. physica status solidi (c) (**2003**). **0**(7) : 2890–2893. ISSN 1610-1642. doi :10.1002/pssc.200303348.

[67] T. MISAKI, A. WAKAHARA, H. OKADA et A. YOSHIDA. *Epitaxial growth and characterization of $ZnGeN_2$ by metalorganic vapor phase epitaxy*. Journal of Crystal Growth (**2004**). **260**(1-2) : 125 – 129. ISSN 0022-0248. doi :http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2003.08.011.

[68] K. DU, C. BEKELE, C. HAYMAN, J. ANGUS, P. PIROUZ et K. KASH. *Synthesis and characterization of $ZnGeN_2$ grown from elemental Zn and Ge sources*. Journal of Crystal Growth (**2008**). **310**(6) : 1057 – 1061. ISSN 0022-0248. doi :http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.12.042.

[69] T. J. PESHEK. *Studies in the growth and properties of $ZnGeN_2$ and the thermochemistry of GaN*. Thèse de doctorat, Case Western Reserve University (**2008**).

[70] T. J. PESHEK, T. R. PAUDEL, K. KASH et W. R. L. LAMBRECHT. *Vibrational modes in $ZnGeN_2$ : Raman study and theory*. Phys. Rev. B (**2008**). **77** : 235.213. doi :10.1103/PhysRevB.77.235213.

[71] J. S. DYCK, J. R. COLVIN, P. C. QUAYLE, T. J. PESHEK et K. KASH. *Seebeck Coefficient Measurements on Micron-Size Single-Crystal Zinc Germanium Nitride Rods*. Journal of Electronic Materials (**2016**). **45**(6) : 2920–2925. ISSN 1543-186X. doi :10.1007/s11664-015-4322-3.

[72] E. BLANTON, K. HE, J. SHAN et K. KASH. *Effect of Cation Sublattice Ordering on Structure and Raman Scattering of $ZnGeN_2$*. Dans *Symposium E/H - Photovoltaic Technologies, Devices and Systems Based on Inorganic Materials, Small Organic Molecules and Hybrids*, volume 1493 de *MRS Proceedings* (**2013**) pages 237–242. doi :10.1557/opl.2013.235.

[73] E. W. BLANTON, K. HE, J. SHAN et K. KASH. *Characterization and control of $ZnGeN_2$ cation lattice ordering*. Journal of Crystal Growth (**2017**). **461** : 38 – 45. ISSN 0022-0248. doi :http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.01.008.

[74] E. W. BLANTON, M. HAGEMANN, K. HE, J. SHAN, W. R. L. LAMBRECHT et K. KASH. *Raman study of the vibrational modes in $ZnGeN_2$ (0001)*. Journal of Applied Physics (**2017**). **121**(5) : 055.704. doi :10.1063/1.4975040.

[75] Q.-H. ZHANG, J. WANG, C.-W. YEH, W.-C. KE, R.-S. LIU, J.-K. TANG, M.-B. XIE, H.-B. LIANG et Q. SU. *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. ISSN 1359-6454. doi :http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2010.08.038.

[76] M. SHANG, J. WANG, J. FAN, H. LIAN, Y. ZHANG et J. LIN. *$ZnGeN_2$ and $ZnGeN_2$ :$Mn^{2+}$ phosphors : hydrothermal-ammonolysis synthesis, structure and luminescence properties*. J. Mater. Chem. C (**2015**). **3** : 9306–9317. doi :10.1039/C5TC01864A.

[77] J. HÄUSLER, S. SCHIMMEL, P. WELLMANN et W. SCHNICK. *Ammonothermal Synthesis of Earth-abundant Nitride Semiconductors $ZnSiN_2$ and $ZnGeN_2$ and Dissolution Monitoring by In Situ X-ray Imaging*. Chemistry - A European Journal (**2017**). ISSN 1521-3765. doi :10.1002/chem.201701081.

[78] N. C. CORONEL, L. LAHOURCADE, K. T. DELANEY, A. M. SHING et H. A. ATWATER. *Earth-abundant $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ alloys as potential photovoltaic absorber materials*. Dans *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2012 38th IEEE*. ISSN 0160-8371 (**2012**) pages 003.204–003.207. doi :10.1109/PVSC.2012.6318259.

[79] A. M. SHING, N. C. CORONEL, N. S. LEWIS et H. A. ATWATER. *Fabrication and characterization of $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ alloys for light absorbers*. Dans *Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), 2015 IEEE 42nd* (**2015**) pages 1–4. doi :10.1109/PVSC.2015.7355918.

[80] A. M. SHING, N. C. CORONEL, N. S. LEWIS et H. A. ATWATER. *Semiconducting $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ alloys prepared by reactive radio-frequency sputtering*. APL Mater. (**2015**). **3**(7) : 076104. doi :http://dx.doi.org/10.1063/1.4927009.

[81] A. M. SHING, Y. TOLSTOVA, N. S. LEWIS et H. A. ATWATER. *Growth of Epitaxial $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ Alloys by MBE*. Scientific Reports (**2017**). **7**(1) : 11.990. ISSN 2045-2322.

[82] M. E. LEVINSHTEIN, S. L. RUMYANTSEV et M. S. SHUR (éd.). *Properties of Advanced Semiconductor Materials : GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*. John Wiley & Sons, Inc. (**2001**).

[83] M. A. RESHCHIKOV et H. MORKOÇ. *Luminescence properties of defects in GaN*. Journal of Applied Physics (**2005**). **97**(6) : 061.301. doi :10.1063/1.1868059.

[84] S. LARRAMENDI, F. ZAWISLAK, M. BEHAR, E. PEDRERO, M. HERNÁNDEZ VÉLEZ et O. DE MELO. *Growth of ZnTe and CdTe films using the isothermal close space sublimation technique in vacuum environment*. Journal of Crystal Growth (**2010**). **312**(7) : 892 – 896. ISSN 0022-0248. doi : https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.01.010.

[85] W. CHAMORRO CORAL. *Microstructure, chemistry and optical properties in ZnO and ZnO-Au nanocomposite thin films grown by DC-reactive magnetron co-sputtering*. Thèse de doctorat, Université de Lorraine (**2014**).

[86] A. BOILEAU. *Élaboration de films minces d'oxydes de nickel et de manganèse et terres rares et caractérisation des propriétés thermo-émissives. Application à la furtivité infrarouge et à la régulation thermique*. Thèse de doctorat, Université de Lorraine (**2013**).

[87] S. KASAP et P. CAPPER (éd.). *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. Springer US (**2007**). doi :10.1007/978-0-387-29185-7.

[88] J. TAUC, R. GRIGOROVICI et A. VANCU. *Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium*. physica status solidi (b) (**1966**). **15**(2) : 627–637. ISSN 1521-3951. doi :10.1002/pssb.19660150224.

[89] J. TAUC. *Absorption Edge and Internal Electric Fields in Amorphous Semiconductors*. Materials Research Bulletin (**1970**). **5** : 721–730.

[90] B. D. VIEZBICKE, S. PATEL, B. E. DAVIS et D. P. BIRNIE. *Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination : ZnO thin films as a model system*. physica status solidi (b) (**2015**). **252**(8). ISSN 1521-3951. doi :10.1002/pssb.201570351.

[91] O. STENZEL. *Optical Coatings Material Aspects in Theory and Practice*, chapitre 7, pages 187–208. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. ISBN 978-3-642-54063-9 (**2014**). doi :10.1007/978-3-642-54063-9_7.

[92] I. STUDENYAK, M. KRANJEC et M. KURIK. *Urbach Rule in Solid State Physics*. International Journal of Optics and Applications (**2014**). **4**(3) : 76–83. doi : 10.5923/j.optics.20140403.02.

[93] I. STUDENYAK, M. KRANJCEC, G. KOVACS, V. PANKO, I. DESNICA, A. SLIVKA et P. GURANICH. *The effect of temperature and pressure on the optical absorption edge in Cu6PS5X (X=Cl,Br,I) crystals*. Journal of Physics and Chemistry of Solids (**1999**). **60**(12) : 1897 – 1904. ISSN 0022-3697. doi : https://doi.org/10.1016/S0022-3697(99)00220-6.

[94] D.-C. TSAI, Z.-C. CHANG, B.-H. KUO, Y.-H. WANG, E.-C. CHEN et F.-S. SHIEU. *Thickness dependence of the structural, electrical, and optical properties of amorphous indium zinc oxide thin films*. Journal of Alloys and Compounds (**2018**). **743** : 603 – 609. ISSN 0925-8388. doi :https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.062.

[95] J. C. MANIFACIER, J. GASIOT et J. P. FILLARD. *A simple method for the determination of the optical constants n, k and the thickness of a weakly absorbing thin film*. Journal of Physics E : Scientific Instruments (**1976**). **9**.

[96] R. SWANEPOEL. *Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon*. Journal of Physics E : Scientific Instruments (**1983**). **16**.

[97] B. AKA. *Méthode photométrique et digitale de détermination de l'épaisseur et des constantes optiques d'une couche mince absorbante*. Phys. Chem. News 1 (**2001**).

[98] A. BILLARD et F. PERRY. *Pulvérisation cathodique magnétron*. Techniques de l'ingénieur - Traitements de surface des métaux par voie sèche et en milieu fondu (**2005**).

[99] *Vapor Pressure Calculator*. TU Wien `https://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/vapor_pressure`. Consulté le 11/09/2018 à 15 :00.

[100] N. BEDDELEM, N. ROCHAT, C. LICITRA, B. HYOT et P. MISKA. *Study of amorphous Zinc Germanium Nitride thin films grown by reactive co-sputtering*. Journal of Non-Crystalline Solids (**2018**). **482** : 132 – 136. ISSN 0022-3093. doi :https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.12.025.

[101] G. MAGGIONI, S. CARTURAN, L. FIORESE, N. PINTO, F. CAPROLI, D. NAPOLI, M. GIAROLA et G. MARIOTTO. *Germanium nitride and oxynitride films for surface passivation of Ge radiation detectors*. Applied Surface Science (**2017**). **393** : 119 – 126. ISSN 0169-4332. doi :http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.10.006.

[102] L. JIA, X. PAN, Z. ZHANG et E. XIE. *Amorphous GaN films deposited by DC sputtering*. Optoelectronics and Advanced Materials - Rapid Communications (**2008**). **2**(2) : 71 – 75.

[103] Y. KANG et D. C. INGRAM. *Properties of amorphous $GaN_x$ prepared by ion beam assisted deposition at room temperature*. Journal of Applied Physics (**2003**). **93**(7) : 3954–3962. doi :10.1063/1.1555258.

[104] R. BOYLE. *FT-IR Measurement of Interstitial Oxygen and Substitutional Carbon in Silicon Wafers*. `http://www.thermo.com.cn/Resources/201007/271120772.pdf` (**2008**). Téléchargé le 03/08/2018 à 14h41.

[105] S. NAZIR, J. ANWAR et M. A. MUNAWAR. *Synthesis and Characterization of Zinc and Cadmium complexes with Deoxyalliin*. Jounal of the Chemical Society of Pakistan (**2009**). **31**(4) : 614 – 621.

[106] A. R. ZANATTA et I. CHAMBOULEYRON. *Nitrogen in the amorphous-germanium network : From high dilution to the alloy phase*. Phys. Rev. B (**1993**). **48** : 4560–4570. doi :10.1103/PhysRevB.48.4560.

[107] A. BITTAR, H. J. TRODAHL, N. T. KEMP et A. MARKWITZ. *Ion-assisted deposition of amorphous GaN : Raman and optical properties*. Applied Physics Letters (**2001**). **78**(5) : 619–621. doi :10.1063/1.1345800.

[108] S. BULOU, L. L. BRIZOUAL, P. MISKA, L. DE POUCQUES, J. BOUGDIRA et M. BELMAHI. *Wide variations of SiCxNy :H thin films optical constants deposited by H2/N2/Ar/hexamethyldisilazane microwave plasma*. Surface and Coatings Technology (**2012**). **208**(Supplement C) : 46 – 50. ISSN 0257-8972. doi :https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.07.079.

[109] S. BULOU, L. L. BRIZOUAL, P. MISKA, L. DE POUCQUES, R. HUGON, M. BELMAHI et J. BOUGDIRA. *Structural and optical properties of a-SiCN thin film synthesised in a microwave plasma at constant temperature and different flow of CH4 added to HMDSN/N2/Ar mixture*. Surface and Coatings Technology (**2011**). **205**(Supplement 2) : S214 – S217. ISSN 0257-8972. doi : https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.02.014. PSE 2010 Special Issue.

[110] S. BULOU, L. L. BRIZOUAL, P. MISKA, L. DE POUCQUES, R. HUGON, M. BELMAHI et J. BOUGDIRA. *The influence of CH4 addition on composition, structure and optical characteristics of SiCN thin films deposited in a CH4/N2/Ar/hexamethyldisilazane microwave plasma*. Thin Solid Films (**2011**). **520**(1) : 245 – 250. ISSN 0040-6090. doi :https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.07.054.

[111] E. LEWIN et J. PATSCHEIDER. *Structure and properties of sputter-deposited Al-Sn-N thin films*. Journal of Alloys and Compounds (**2016**). **682**(Supplement C) : 42 – 51. ISSN 0925-8388. doi :https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.278.

[112] G. BAUER et W. RICHTER (éd.). *Optical Characterization of Epitaxial Semiconductor Layers*. Springer Berlin Heidelberg (**1996**).

[113] A. EN NACIRI, P. MISKA, A.-S. KEITA, Y. BATTIE, H. RINNERT et M. VERGNAT. *Optical properties of uniformly sized silicon nanocrystals within a single silicon oxide layer*. Journal of Nanoparticle Research (**2013**). **15**(4) : 1538. ISSN 1572-896X. doi :10.1007/s11051-013-1538-0.

[114] J. M. KHOSHMAN, A. KHAN et M. E. KORDESCH. *Optical properties of sputtered amorphous beryllium nitride thin films*. Journal of Applied Physics (**2007**). **101**(10) : 103.532. doi :10.1063/1.2738393.

[115] C. M. NG, A. T. S. WEE, C. H. A. HUAN, C. S. HO, N. YAKOVLEV et A. SEE. *Evaluation of the silicon capping technique in SIMS*. Surface and Interface Analysis (**2002**). **33** : 735–741.

[116] S. MAHIEU, P. GHEKIERE, D. DEPLA et R. D. GRYSE. *Biaxial alignment in sputter deposited thin films*. Thin Solid Films (**2006**). **515**(4) : 1229 – 1249. ISSN 0040-6090. doi :https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.06.027.

[117] J.-J. BESSOT. *Dépôts par pulvérisation cathodique*. Techniques de l'ingénieur - Traitements des métaux (**1985**).

[118] C. V. MANZANO, A. A. ROJAS, M. DECEPIDA, B. ABAD, Y. FELIZ, O. CABALLERO-CALERO, D.-A. BORCA-TASCIUC et M. MARTIN-GONZALEZ. *Thermoelectric properties of Bi2Te3 films by constant and pulsed electrodeposition*. Journal of Solid State Electrochemistry (**2013**). **17**(7) : 2071–2078. ISSN 1433-0768. doi :10.1007/s10008-013-2066-7.

[119] P. E. LIPPENS. *Interpretation of the* $^{119}$Sn *Mössbauer isomer shifts in complex tin chalcogenides*. Phys. Rev. B (**1999**). **60** : 4576–4586. doi :10.1103/PhysRevB.60.4576.

[120] P. C. QUAYLE, E. W. BLANTON, A. PUNYA, G. T. JUNNO, K. HE, L. HAN, H. ZHAO, J. SHAN, W. R. L. LAMBRECHT et K. KASH. *Charge-neutral disorder and polytypes in heterovalent wurtzite-based ternary semiconductors : The importance of the octet rule*. Phys. Rev. B (**2015**). **91** : 205.207. doi : 10.1103/PhysRevB.91.205207.

[121] H. MATHIEU et H. FANET. *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*. Dunod (**2009**).

[122] R. QIN, H. CAO, L. LIANG, Y. XIE, F. ZHUGE, H. ZHANG, J. GAO, K. JAVAID, C. LIU et W. SUN. *Semiconducting ZnSnN2 thin films for Si/ZnSnN2 p-n junctions*. Applied Physics Letters (**2016**). **108**(14) : 142.104. doi : 10.1063/1.4945728.

[123] J. TAUC (éd.). *Amorphous and Liquid Semiconductors*, chapitre Electronic Properties of Amorphous Semiconductors, pages 221–312. Springer US, Boston, MA. ISBN 978-1-4615-8705-7 (**1974**). doi :10.1007/978-1-4615-8705-7_5.

[124] M. JULLIEN, D. HORWAT, F. MANZEH, R. ESCOBAR GALINDO, P. BAUER, J. PIERSON et J. ENDRINO. *Influence of the nanoscale structural features on the properties and electronic structure of Al-doped ZnO thin films : An X-ray absorption study*. Solar Energy (**2011**). **95** : 2341 – 2346.