

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique

Mémoire

Présenté par :

HADJADJ Hafida

Pour obtenir le diplôme de Master

Spécialité : Nanophysique

_____ ***Sujet :*** _____

Préparation et caractérisation de l'hétérojonction n-ZnO/p-Si

Soutenu le 13 Septembre 2018 devant le jury composé de MM. :

R. BAGHDAD	Professeur	Président	U. Tiaret
D. SENOUCI	M.C.A	Examineur	U. Tiaret
N. OULDHAMADOUCHE	M.C.A	Examineur	U. Tiaret
N. HADJ-ZOUBIR	Professeur	Directeur de mémoire	U. Tiaret

Année Universitaire : 2017/2018

À la mémoire de mes élèves :

Ahmed DEBOUZ

Abdelaline BOUHOUN

À mes chers parents : Bakir et Malika.

À : Karima, Abdallah et Rayane.

À chaque membre de ma grande famille.

To all who believe in me.

Remerciements

Ce travail n'aurait pu se faire seul ! Ce sont les compétences, la disponibilité, le dynamisme et la bonne humeur de chacun, qui m'ont permis de poursuivre mes études et d'achever ce mémoire dans les meilleures conditions. C'est pourquoi je tiens chaleureusement à remercier ici toutes les personnes qui ont contribué de loin comme de près à ce travail.

*Je voudrais remercier tout particulièrement le **Professeur Nasreddine HADJ-ZOUBIR** qui m'a dirigée tout au long de cette période de réalisation du mémoire. Il a toujours été disponible, à l'écoute de mes questions, et s'est toujours intéressé à l'avancée de mes travaux. Les discussions que nous avons eues ainsi que ses conseils sont pour beaucoup dans le résultat final de ce travail. Sa capacité d'analyse et son enthousiasme m'ont montré que le monde de la recherche pouvait être un univers passionnant. Enfin, ses nombreuses relectures et corrections et l'enrichissement de cet mémoire ont été très appréciables. Ce travail lui doit beaucoup. Pour tout cela merci.*

*J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur **Rachid BAGHDAD**, Professeur à l'Université de Tiaret, d'avoir accepté de présider le Jury de ce travail.*

*Je remercie sincèrement Monsieur **Djamel-eddine SENOUCI**, et Monsieur **Nadir OULDHAMADOUCHE**, Maîtres de Conférences de l'Université de Tiaret, de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être examinateurs de ce travail.*

*Je présente mes sincères remerciements au directeur du Laboratoire de Physique des Matériaux (LPM) de l'USTHB-Alger, Monsieur le **Professeur Mohamed KECHOUANE**, de m'avoir accueillie au sein du laboratoire et permis de mener ce travail à son terme dans de bonnes conditions.*

*Je tiens à remercier vivement **Dr. Lamia CHABANE**, chercheuse à l'USTHB, responsable de la partie expérimentale de mon mémoire, pour son accueil, son dynamisme, le temps passé ensemble et le partage de son expérience au quotidien. Les dépôts de ZnO ainsi que toutes les mesures expérimentales sont son œuvre. Merci encore.*

*Je remercie également tous les chercheurs et doctorants de l'équipe CMS du LPM pour leur accueil et leur sympathie à mon égard durant mon stage, en particulier : **Khadidja** et **Habiba**.*

*J'exprime mes profonds remerciements à mon amie **Manel KHEN** et sa famille pour la bienveillance, ils m'ont ouvert la porte de leur maison où j'ai eu de la chance de suivre mon stage aux bonnes conditions.*

*Mes vifs remerciements à tous mes enseignants, particulièrement à **Dr. Abdelkader AMMARI** enseignant de l'Université de Tiaret, pour son soutien et son support le long de tous ces trois années passées après ma licence.*

*Enfin, j'exprime mes sincères remerciements à mon amie **Naima HADJADJ** ainsi mes collègues de la spécialité de Nanophysique de l'Université de Tiaret, pour tous les moments et les bons souvenirs qu'on a eu ensemble.*

Je remercie mes parents, ma sœur et mes frères, tous mes amis, ainsi que toutes les personnes ayant concouru de près ou de loin au bon déroulement de mon stage ; et je m'excuse auprès de toute personne que ma maladresse aurait pu blesser.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	3
REFERENCES	7
CHAPITRE 1 : PROPRIETES DES MATERIAUX	8
1.1. Propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO)	9
1.1.1. Propriétés structurales	11
1.1.2. Propriétés électriques	13
1.1.3. Propriétés optiques	14
1.2. Propriétés fondamentales du silicium cristallin massif	17
1.2.1. Structure cristalline	18
1.2.2. Structure de bandes	20
1.2.3. Masses effectives	22
a. Masses effectives des électrons	22
b. Masses effectives des trous	22
1.2.4. Autres propriétés	22
REFERENCES	24
CHAPITRE 2 : LES HETEROJONCTIONS	26
2.1. INTRODUCTION.....	27
2.2. L'hétérojonction anisotype.....	28
2.2.1. Diagrammes d'énergie à l'équilibre thermodynamique.....	29
2.2.2. Etats d'interface (ou états de surface)	33
2.2.3. Mécanismes de conduction électrique	34
A. Le modèle de diffusion.....	35
B. Le modele d'emission thermoelectronique	36
C. Les mécanismes de recombinaison.....	38
D. Les mécanismes tunnel.....	40
2.3. Caractéristique courant-tension a température constante	43
2.4. Effet de la température sur la caractéristique courant-tension.....	46
2.5. L'HETEROJONCTION n-Zno/p-Si	47
2.5.1. Structure de bandes	47
2.5.2. applications.....	48

REFERENCES	50
CHAPITRE 3 : TECHNIQUES D'ELABORATION ET DE CARACTERISATION	44
3.1. La pulvérisation cathodique DC.....	52
3.2. LES TECHNIQUES DE CARACTERISATION	52
3.2.1 Caractérisation structurale : la Diffraction des rayons X	53
3.2.2. Caractérisations optiques.....	54
A. Spectroscopie UV-Vis-NIR	54
B. Ellipsométrie	56
3.2.3. Caractérisations électriques	56
A. La méthode des quatre pointes	56
B. La méthode des deux pointes	57
3.2.4. Test d'application : un capteur de gaz	60
A. PERFORMANCES D'UN CAPTEUR.....	61
3.2.5. Protocole expérimental.....	62
A. Dispositif expérimental	62
B. Préparation des substrats	63
C. Conditions de l'expérience.....	64
REFERENCES	65
CHAPITRE 4 : RESULTATS & DISCUSSION	60
4.1. Propriétés structurales	67
4.2. Propriétés optiques	69
4.3. Propriétés électriques des couches de ZnO	72
4.4. Propriétés électriques des hétérostructures n-ZnO/p-Si.....	77
4.4.1. Caractéristiques courant-tension	77
A. En polarisation directe	87
B. En polarisation inverse	101
4.5. APPLICATION : L'HETEROJONCTION EN TANT QUE CAPTEUR DE GAZ.....	104
REFERENCES	111
CONCLUSION GENERALE	112

INTRODUCTION GENERALE

Parmi les oxydes conducteurs transparents (TCO's : *Transparent Conductive Oxides*) connus, l'oxyde de zinc (ZnO) fait partie des TCO's dont l'essor technologique est de plus en plus important (cela est dû en grande partie à l'abondance de l'élément zinc dans la croûte terrestre.). Depuis de nombreuses années, l'oxyde de zinc suscite un intérêt sans cesse grandissant dans des domaines aussi variés que l'industrie du pneu (~ 36% de la production mondiale), la fabrication des céramiques (~ 26%), l'industrie chimique (~ 20% : fabrication de stéarates, phosphates, etc.), la fabrication de verres spéciaux, le domaine de l'électronique (ferrites, varistors : < 3%), etc. Il possède de plus la propriété d'être un composé biocompatible, non toxique pour l'environnement, et qui présente également un intérêt pour l'industrie pharmaceutique (propriétés fongicides, filtres solaires, etc.) [1].

En microélectronique, ce matériau présente des propriétés électriques et optiques intéressantes. Son importante largeur de bande interdite (3,37 eV à l'ambiante) fait de lui un bon candidat pour des applications en optoélectronique comme la réalisation d'électrodes transparentes, de détecteurs ultraviolets ou de diodes lasers émettant dans le bleu ou l'ultraviolet. Dans le cas de l'optoélectronique, ZnO est vu comme un concurrent direct de GaN, matériau avec lequel il partage de nombreuses propriétés tant structurales qu'électroniques. Dans le cas de l'électronique de spin, une phase ferromagnétique est attendue dans les alliages magnétiques à base de ZnO. Dès lors, des dispositifs exploitant non plus la charge de l'électron mais son spin sont envisageables. Des premiers dispositifs sont déjà commercialisés, tels les MRAM (*Magnetic Random Access Memory*), qui exploitent le phénomène de la magnétorésistance géante dans les hétérostructures tunnel métalliques [2].

L'oxyde de zinc présente également des propriétés photovoltaïques pour la réalisation de cellules solaires, des propriétés *électrochromes* pour la fabrication de fenêtres « intelligentes » (modulation de la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident) et des propriétés optiques pour la réalisation de guides d'ondes. Ses propriétés piézo-électriques peuvent être utilisées pour les détecteurs mécaniques, dans des dispositifs à onde acoustique, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, ou encore les résonateurs.

Par ailleurs, ZnO a pour vocation de remplacer les TCO's polluants comme l'oxyde d'indium dopé étain (ITO) pour les contacts électriques d'appareils électroniques, par exemple. En utilisant ZnO dopé en luminophores, il est possible de remplacer les diodes électroluminescentes (DEL ou LED) actuelles

A l'heure actuelle, l'élaboration de matériaux sous forme de couches minces présente un intérêt majeur dans des domaines d'applications très variés. Les matériaux élaborés sous la forme de couches minces possèdent en particulier des propriétés physico-chimiques différentes en de nombreux points de celles des matériaux massifs. Par exemple des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits.

Différents procédés technologiques peuvent être utilisés pour déposer du ZnO en couches minces. On peut noter les méthodes chimiques qui consistent à élaborer la matière par réaction chimique ou décomposition de molécules, et les méthodes physiques qui consistent à élaborer le film par extraction de la matière provenant d'une cible. L'avantage du processus physique est qu'il peut non seulement être utilisé pour déposer des films métalliques, des composés, mais aussi des alliages, des céramiques, des semi-conducteurs ou encore des polymères.

L'objectif que nous nous sommes fixés dans ce travail est d'élaborer des couches minces d'oxyde de zinc par pulvérisation cathodique DC , en vue de réaliser des hétérojonctions de type $n-ZnO/p-Si$ pouvant être utilisées comme capteurs de gaz.

Ce travail a été réalisé, pour la partie expérimentale, au sein du Laboratoire de Physique des Matériaux de l'USTHB (LPM-USTHB). Il est le fruit d'une nouvelle collaboration entre le LPM-USTHB et notre laboratoire (Laboratoire de Génie Physique de l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret ou LGP-UIKT). L'objectif fixé dans le cadre de ce travail était l'élaboration et la caractérisation physique de couches minces de ZnO naturellement dopé n et la réalisation-caractérisation d'hétérostructures à base de ce matériau, déposé sur des substrats de silicium faiblement dopé p . Cette étude a été réalisée en faisant varier le débit du gaz pulvérisateur (Argon). Comme application, nous avons testé ces hétérostructures dans la détection de gaz.

Le présent document se compose de quatre chapitres.

Le premier chapitre sera consacré à la présentation des principales propriétés de l'oxyde de zinc et du silicium cristallin.

Dans le deuxième chapitre, nous décrirons l'hétérojonction np et les principaux mécanismes régissant les phénomènes de transport électrique dans ces hétérostructures, puis nous traiterons le cas particulier de l'hétérojonction $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$.

Le troisième chapitre sera, quant à lui, réservé à l'exposé de la technique utilisée dans le dépôt des couches minces de ZnO (la pulvérisation cathodique DC) et des techniques ayant permis leur caractérisation ainsi que celle des hétérojonctions.

Enfin, dans le quatrième et dernier chapitre, nous présenterons les résultats obtenus dans le cadre de cette étude et les commenterons.

REFERENCES

- [1]. L. Yang, Thèse de Doctorat de Physique, Université du Littoral Côte d'Opale - France (2012)
- [2]. S. Brochen, Thèse de Doctorat de Physique, Université de Grenoble - France (2012)

CHAPITRE 1 : PROPRIETES DES MATERIAUX

1.1. PROPRIETES DES COUCHES MINCES D'OXYDE DE ZINC (ZnO)

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à large gap (env. 3,4 eV à $T = 300$ K), ce qui en fait un matériau transparent à la lumière visible. De plus, il possède des propriétés électriques et chimiques qui en font un semi-conducteur utilisable dans de nombreuses applications, comme la réalisation de capteurs de gaz, de transistors à effet de champ en couches minces (*TFT's*) en raison de la grande mobilité des porteurs de charges comparée à celle du silicium amorphe hydrogéné [1]. Ces principales propriétés sont résumées dans le Tableau 1.1. Le gap élevé de *ZnO* en fait également un bon candidat optoélectronique (développement de diodes électroluminescentes dans l'UV, réalisation de lasers solides,...). *ZnO* est naturellement de type *n* à cause des interstitiels de zinc et des lacunes d'oxygène ; les niveaux donneurs sont situés approximativement à 0,01 - 0,05 eV en-dessous de la bande de conduction (*BC*). Le dopage extrinsèque *p* de *ZnO* est difficile à réaliser.

Nous avons regroupé dans le Tableau 1.1 les principales données concernant *ZnO* (structure Wurtzite).

Propriétés	Valeurs
Densité volumique	5,605 g/cm ³
Densité atomique	8,4.10 ²² cm ⁻³
Densité d'électrons	3,36.10 ²³ cm ⁻³
Point de fusion	2248 K
Point d'ébullition	2633 K
Energie du gap	3,4 eV, direct
Indice de réfraction	2,0041

Constante diélectrique statique	$7,8\epsilon_0$ F/m
Concentration des porteurs intrinsèques	$< 10^6 \text{ cm}^{-3}$
Masse effective longitudinale des électrons (en unités m_0)	0,21 - 0,3
Masse effective transverse des électrons (en unités m_0)	0,23 - 0,29
Masse effective longitudinale des trous légers (en unités m_0)	0,45 - 0,59
Masse effective transverse des trous légers (en unités m_0)	0,59
Masse effective longitudinale des trous lourds (en unités m_0)	0,45 - 0,59
Masse effective transverse des trous lourds (en unités m_0)	0,59
Mobilité de Hall des électrons à 300 K	$200 \text{ cm}^2/\text{V.s}$
Mobilité de Hall des trous à 300 K	$5\text{-}50 \text{ cm}^2/\text{V.s}$

Tableau 1.1 : Propriétés physiques de la structure Wurtzite de ZnO [2].

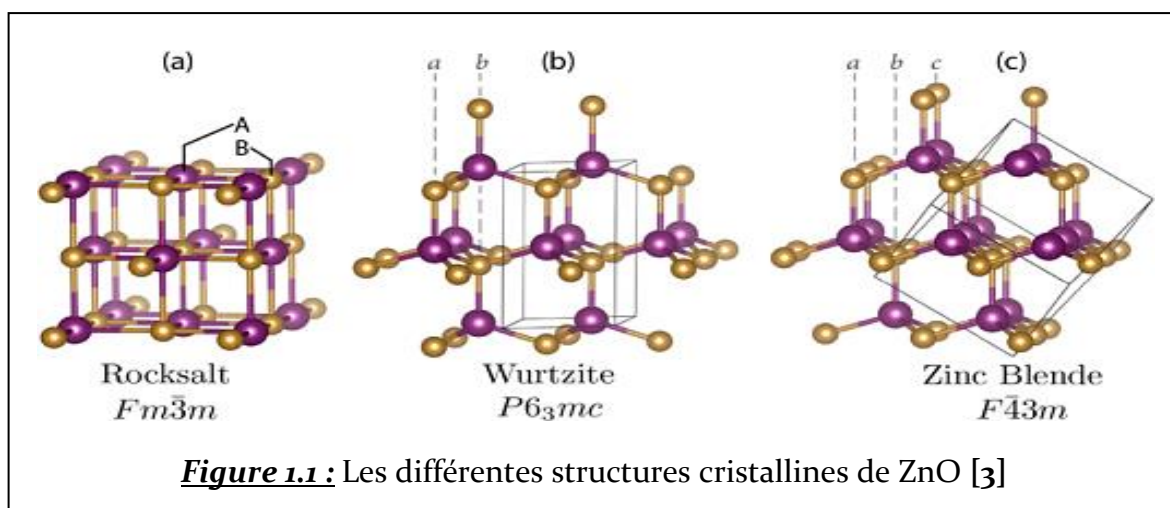


Figure 1.1 : Les différentes structures cristallines de ZnO [3]

1.1.1. PROPRIETES STRUCTURALES

Le ZnO cristallise dans trois phases : hexagonale Wurtzite, cubique zinc blende, et plus rarement sous forme cubique rocksalt (Figure 1.1).

Sous les conditions usuelles de température et de pression, le ZnO cristallise dans la structure Wurtzite. Cette structure est un empilement de doubles couches (Zn et O) compactes, selon l'axe $[0001]$, appelé également axe c . La structure Wurtzite est de groupe d'espace $P6_3mc$, numéro de groupe 186 dans la classification de Bravais. Le cristal de ZnO est caractérisé par les paramètres de maille : $a = 3,2495 \text{ \AA}$ et $c = 5,2069 \text{ \AA}$. Chaque atome de zinc (en site tétraédrique) est entouré de quatre atomes d'oxygène et inversement (Figure 1.2). En prenant comme origine d'un repère cartésien la position de l'atome de Zn au centre de cette pyramide, nous donnons dans le Tableau 1.2 les coordonnées des quatre atomes d'oxygène.

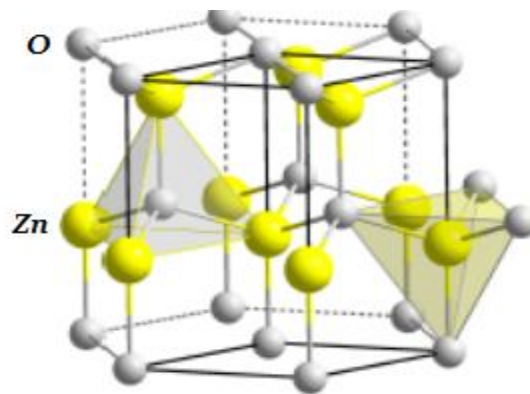


Figure 1.2 : Structure Wurtzite et sites tétraédriques [4]

L'étude et la croissance de l'oxyde de zinc en couches minces revient en force depuis une dizaine d'années en raison de ses propriétés fondamentales attractives.

La croissance de l'oxyde de zinc en couches minces fait apparaître des cristallites selon l'axe c (002) perpendiculaires au plan du substrat. Un exemple de la structure du ZnO en couches minces est montré par la Figure 1.3 [5].

Atome	x (Å)	y (Å)	z (Å)
Zinc	0	0	0
Oxygène	-0,93816	1,62488	-0,57788
Oxygène	1,87627	-0,00003	-0,57788
Oxygène	-0,93816	-1,62494	-0,57788
Oxygène	0,00000	0,00000	2,02542

Tableau 1.2 : Positions des atomes d'oxygène. L'atome de zinc est choisi comme centre des coordonnées du repère orthonormé.

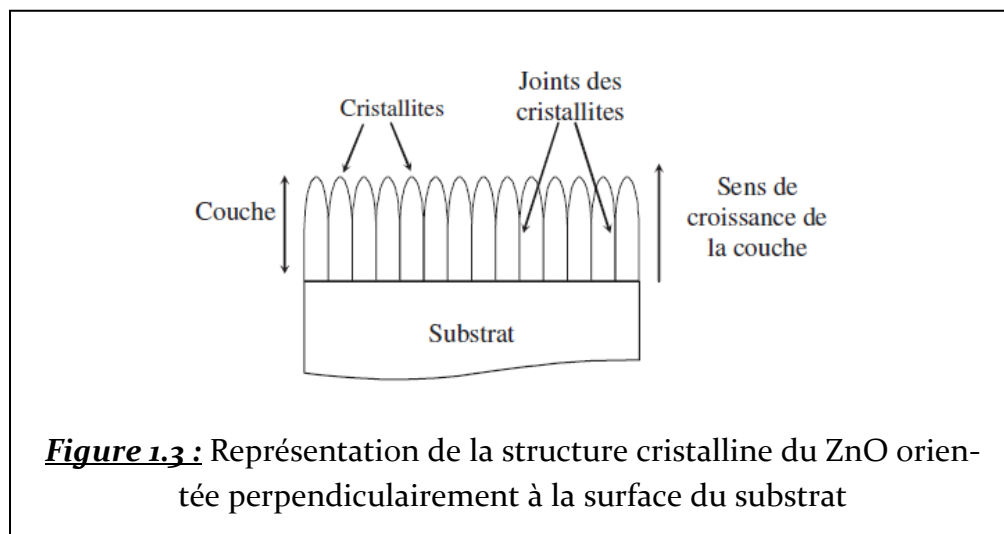


Figure 1.3 : Représentation de la structure cristalline du ZnO orientée perpendiculairement à la surface du substrat

La Figure 1.4 présente les diffractogrammes de trois couches minces de *ZnO* différentes.

Comme pour les deux autres échantillons, celui déposé à 400°C et recuit *in-situ* à 400 °C présente une raie principale de diffraction à environ $2\theta = 34,5^\circ$, caractéristique de la structure cristalline hexagonale de *ZnO*. L'amplitude de ce pic est plus forte que celle présentée par le film déposé à l'ambiante, mais aussi plus forte que celle présentée par le film déposé à 400 °C sans recuit.

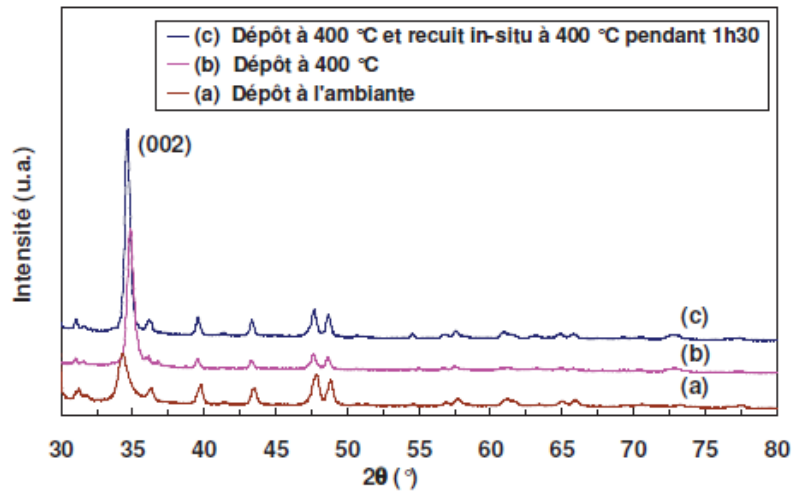


Figure 1.4 : Profil de diffraction X d'une couche mince de ZnO sur des substrats de verre à différentes températures : (a) $T_s = 28^\circ\text{C}$; (b) $T_s = 400^\circ\text{C}$; (c) $T_s = 400^\circ\text{C}$ et recuit in situ à 400°C pendant 1h30 [5]

1.1.2. PROPRIETES ELECTRIQUES

La propriété la plus importante de tout semi-conducteur est sa structure de bandes d'énergie, car de nombreuses propriétés importantes telles que la bande interdite et les masses effectives des électrons et des trous en dérivent.

Les méthodes expérimentales pour déterminer la structure de bande impliquent normalement des mesures par UV et des techniques de réflexion/absorption/émission de rayons X, la spectroscopie de photoélectrons (PES) et la spectroscopie de photoélectrons résolue en angle d'émission (ARPES: *Angle Resolved Photoemission Electron Spectroscopy*) ainsi que sa variante connue sous l'acronyme ARUPS (*Angle-Resolved UV Photoemission*). Ces méthodes mesurent fondamentalement la différence d'énergie en induisant des transitions entre différents niveaux électroniques permis [6-8].

L'aspect le plus important de la structure de bande de ZnO est que sa bande interdite est *directe* (Figure 1.5).

Le ZnO fortement dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO's (*Transparent Conductive Oxides*). Une autre propriété importante du ZnO est sa

forte liaison excitonique de l'ordre de 60 meV . Cette propriété est souvent citée comme favorisant la recombinaison radiative de la paire électron-trou et permettant aussi de baisser le seuil d'excitation pour l'émission stimulée. En comparaison, l'énergie de liaison de l'exciton dans le *GaN* est d'environ 25 meV .

Les valeurs de la résistivité électrique de l'oxyde de zinc en couches minces se situent dans une gamme de 10^{-4} à $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ [9-11]. Ces valeurs sont très dépendantes des paramètres technologiques et en particulier des traitements thermiques.

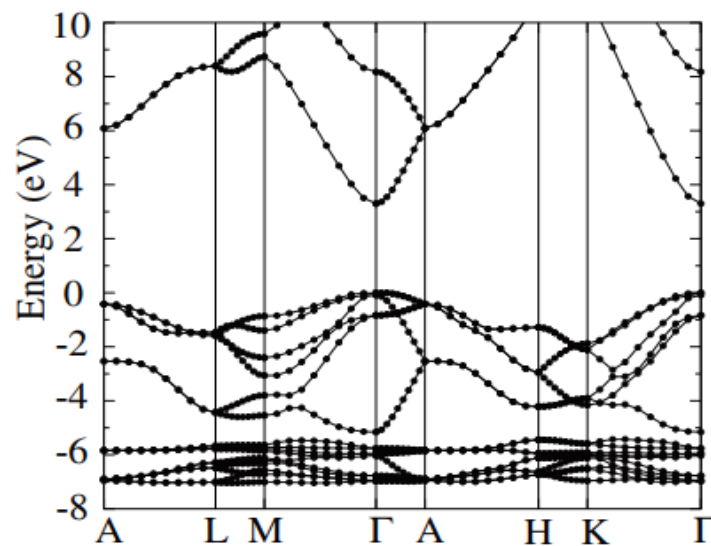


Figure 1.5 : Structure de bande d'énergie électronique de ZnO. L'énergie maximale ou sommet de la bande de valence correspond à $k = 0$ (point Γ) [5]

1.1.3. PROPRIETES OPTIQUES

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc ont été étudiées par plusieurs techniques, comme par exemple l'absorption optique, la transmission, la réflexion et la photoluminescence.

Un exemple d'évolution de la transmission en fonction de la longueur d'onde sur une couche mince de *ZnO* est montré sur la Figure 1.6. Nous pouvons constater que la transmission est maximale pour des longueurs d'onde correspondant à la gamme du spectre visible.

La part de puissance transmise est fonction de la température de dépôt, et peut aller au-delà de 90% dans la lumière visible, sur les films déposés à haute température (Figures 1.6 (c) et (d)) et sous une haute pression d'oxygène (Figure 1.5(b)). Pour expliquer ces phénomènes, les auteurs [15] ont également étudié les propriétés structurales de leurs couches. Pour la même température de dépôt, le film déposé sous une pression d'oxygène de 20 Pa (Figure 1.6 (b)) montre une meilleure qualité cristalline que celui élaboré sous 0,05 Pa (Figure 1.6 (a)). Pour la même pression d'oxygène, le film déposé à 700°C (Figure 1.6(d)) fait apparaître des cristallites plus grosses que pour celui déposé à 200°C (Figure 1.6(b)) [12].

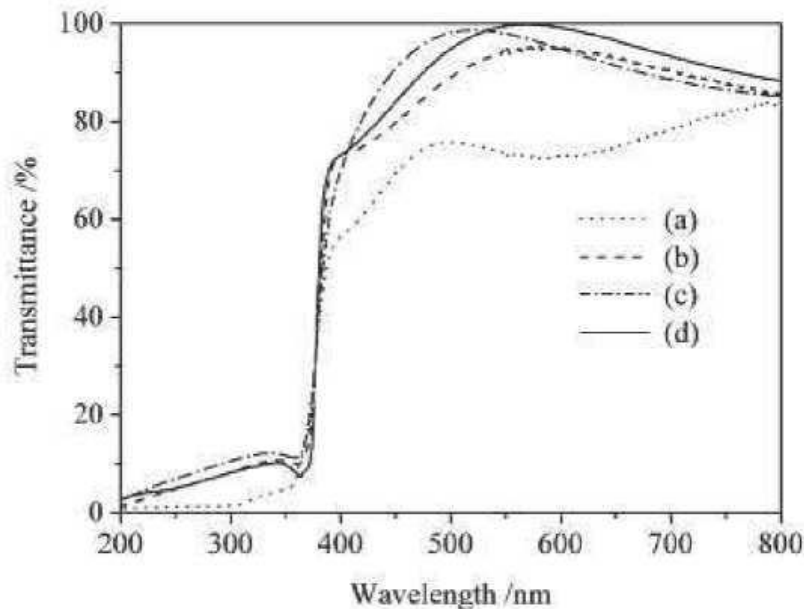


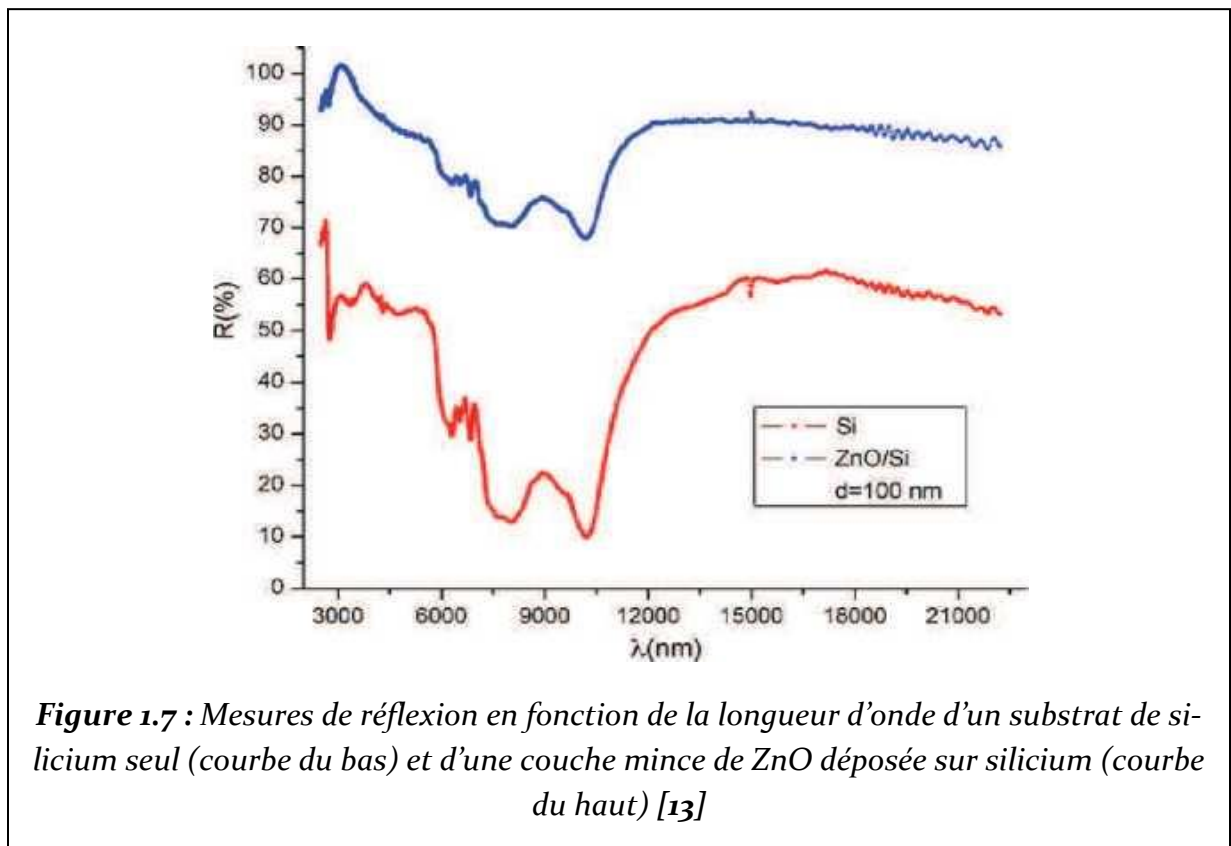
Figure 1.6 : Evolution de la transmittance sur une couche mince de ZnO déposée sur un substrat de quartz (SiO_2) à différentes températures et différentes pressions d'oxygène en fonction de la longueur d'onde :
(a) 200°C, 0,05 Pa ; **(b)** 200°C, 20 Pa ; **(c)** 700°C, 0,05 Pa ; **(d)** 700°C, 20 Pa [12]

La Figure 1.7 montre un exemple d'étude de la réflexion dans l'infrarouge réalisée sur une couche mince de ZnO déposée sur un substrat de silicium. A des fins de comparaison est également montrée sur la même figure l'évolution de la réflexion sur un substrat de silicium nu (ou seul) [5].

Ces résultats nous montrent que la transmission du ZnO dépend de sa qualité

cristalline et de la nécessité de bien maîtriser les paramètres technologiques de dépôt.

Comparativement au silicium, nous observons que la couche de ZnO réfléchit la majorité de l'énergie du rayonnement infrarouge. Ceci est expliqué par la rugosité de la surface de la couche de ZnO . Le substrat de silicium a une rugosité d'environ 1,6 nm et la couche de ZnO déposée sur le substrat de silicium a une surface plus rugueuse d'environ 2,4 nm [13].



Les propriétés optiques intéressantes de ZnO montrent sa possible utilisation dans la réalisation de dispositifs optoélectroniques comme les diodes électroluminescentes si le dopage p de ce matériau devient facilement réalisable et reproductible. En effet, à bien des égards, ZnO est une alternative optoélectronique au GaN [5] à cause de son coût de production relativement faible et de ses propriétés optiques beaucoup plus intéressantes.

1.2. PROPRIETES FONDAMENTALES DU SILICIUM CRISTALLIN MASSIF

Sachant que ce semi-conducteur est très bien connu des utilisateurs, nous allons donner une brève description de ses propriétés. Après l'oxygène, le silicium est l'élément le plus abondant sur Terre.

Le silicium sous ses différentes formes cristallines et amorphe est largement utilisé dans de nombreuses applications, parmi lesquelles :

1. La conversion photovoltaïque de l'énergie solaire : des cellules solaires à jonction simple (ou unique) au silicium cristallin ont actuellement un rendement qui varie entre 17 et 22%. Comme le rendement des cellules solaires classiques à base de Si monocristallin tend à atteindre sa valeur maximale, de nombreuses filières ont été développées qui combinent ces cellules avec d'autres types de cellules ; on parle alors de cellules multijonctions. On peut citer : les cellules Si/cellule pérovskite où un rendement de plus de 25% a été rapporté [14] et les cellules photovoltaïques à jonctions multiples utilisant une jonction arrière en silicium qui ont récemment exhibé un nouveau record de rendement (en laboratoire) atteignant 32,8% pour des cellules III-V/Si à double jonction et 35,9% pour des cellules à triple jonction [15].

2. La microélectronique : le silicium aussi bien polycristallin qu'amorphe rentre dans la fabrication de nombreux composants comme les transistors en couches minces TFT's utilisés dans la fabrication d'écrans plats à matrice active.

Cependant, le silicium est longtemps resté le grand absent dans le domaine de l'optoélectronique. En effet, malgré ses excellentes propriétés électroniques, sa structure de bandes électroniques est responsable, en revanche, du très faible rendement de recombinaison radiative de ses porteurs, comparé à celui qui prévaut pour les composés III-V utilisés en optoélectronique. Et même si cette émission peut exister, le rayonnement émis serait (faible et) dans l'infrarouge.

En 1990, l'espoir de voir le silicium émettre de la lumière est apparu avec la mise en évidence de la photoluminescence du **silicium poreux** [16]. En effet, lorsqu'un échantillon

de silicium cristallin massif est plongé dans une solution électrolytique contenant de l'acide fluorhydrique, et sous certaines conditions expérimentales, une structure spongieuse se développe dans le matériau avec création d'un réseau de nanopores et une grande surface interne (env. $500 \text{ m}^2/\text{cm}^3$). Eclairé par une lumière UV, le silicium poreux émet alors une lumière assez intense dans le visible ! De nombreuses études ont été consacrées au sujet depuis plus de 25 années et des composants à base de Si poreux ont vu le jour, sans pour autant passer à la phase industrielle. Signalons aussi que le silicium poreux a été utilisé et commercialisé dans le domaine biomédical en raison de sa propriété de biocompatibilité (non toxicité pour le corps humain) et sa biodégradabilité [17]. Cette forme de silicium poreux appelée BioSilicon, présente une structure de nid d'abeille constituée de nano-alvéoles. Il est possible de remplir ces alvéoles de médicaments, de peptides, de gènes, de protéines, de radionucléides ou d'autres substances thérapeutiques ou de vaccin. Après la libération du médicament, il ne reste dans le corps que le silicium pur, qui se dissout en acide silicique (H_4SiO_4) non toxique.

1.2.1. STRUCTURE CRISTALLINE

Dans le silicium (Si), de numéro atomique $Z = 14$, il y a 2 électrons sur la couche $n = 1$ qui est donc complète, 8 sur la deuxième couche ($n = 2$) (complète également) et 4 sur la dernière ($n = 3$) qui n'est donc pas pleine puisqu'elle peut contenir jusqu'à $2 \times 3^2 = 18$ électrons. La Figure 1.8(a) donne une représentation des couches (ou niveaux d'énergie) et des électrons qui les occupent. Cette représentation est simplifiée à la Figure 1.8(b) en considérant uniquement les 4 électrons périphériques de la couche externe ou électrons de valence (ce sont ces électrons qui vont établir des liaisons avec 4 atomes Si voisins).

On sait qu'un élément présente une grande stabilité (chimique) quand il a huit électrons sur sa couche externe : c'est la structure des gaz rares comme le xénon ou le néon qui sont inertes chimiquement. Ce n'est pas le cas de l'atome de silicium isolé. Lors de la formation du cristal, cet atome va gagner quatre autres électrons qui proviennent des liaisons dites covalentes résultant de la mise en commun de ses propres électrons périphériques avec les électrons de ses quatre plus proches voisins.

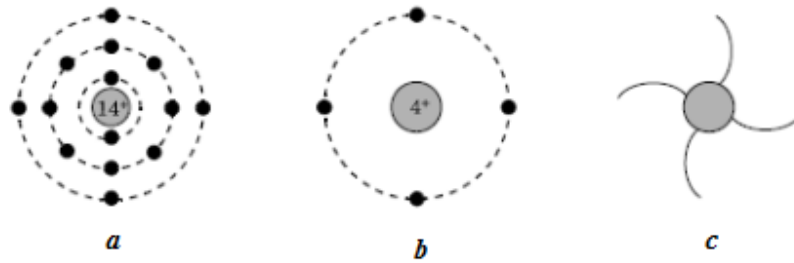


Figure 1.8 : Représentations de l'atome de silicium. (a) occupation des trois niveaux d'énergie par les 14 électrons, (b) le dernier niveau d'énergie, (c) les quatre liaisons covalentes possibles

Ainsi, un atome de silicium qui s'associe à quatre atomes voisins de silicium "verra" huit électrons sur sa dernière couche. Cette situation est représentée sur la Figure 1.9. Si aucune liaison n'est brisée (c'est le cas à $T = 0\text{ K}$ où l'agitation thermique est nulle), il n'y a pas d'électrons libres et donc le cristal est *isolant*.

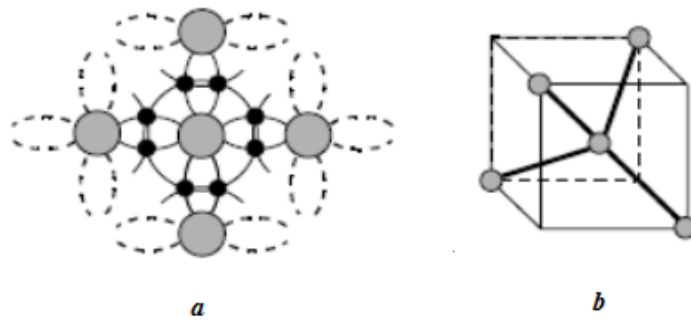
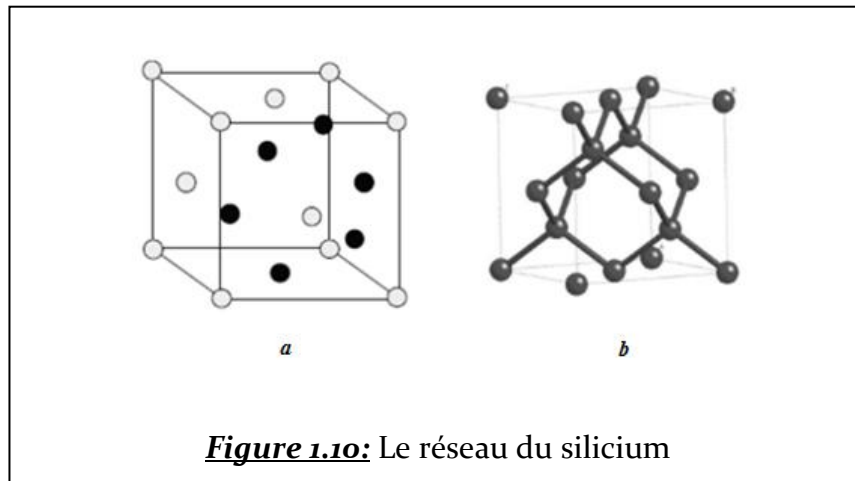


Figure 1.9 : Représentation de l'association d'un atome Si avec ses quatre voisins. (a) En projection plan. (b) En trois dimensions.

Le réseau du silicium (comme celui du germanium Ge) est celui du carbone diamant; il est constitué de deux réseaux cubiques faces centrées, imbriqués, décalés l'un de l'autre du quart de la diagonale principale Figure 1.10(a). Bien que le silicium soit un matériau monoatomique, la cellule élémentaire contient deux atomes de silicium, les atomes en

position $(0,0,0)$ et $(1/4,1/4,1/4)$. Chaque atome a une coordination tétraédrique et établit des liaisons covalentes avec chacun de ses quatre voisins placés au sommet d'un tétraèdre Figure 1.10(b). Le silicium appartient au système cubique, au groupe ponctuel O_h et au groupe spatial O_h^7 . Le paramètre de maille ou constante de réseau du silicium a pour valeur $a_o = 5,431 \text{ \AA}$.



1.2.2. STRUCTURE DE BANDES

Le schéma des bandes d'énergie du silicium est représenté sur la Figure 1.11.

Le silicium est un semi-conducteur à gap indirect. En effet, le schéma des bandes d'énergie montre que le minimum de la bande conduction (BC) est situé dans la direction (100) appelée direction Δ , au point d'abscisse $(0, 0, k_o)$ avec $k_o = 0,85 K_X$ où K_X représente l'abscisse du point X (qui est la limite de la 1^{ère} zone de Brillouin dans la direction Δ). Il ne coïncide pas avec le maximum de la bande de valence (BV) qui lui, est situé au centre de la première zone de Brillouin (point Γ).

Compte tenu de la structure cubique du silicium, il existe six directions Δ équivalentes qui sont (100) , $(\bar{1}00)$, (010) , $(0\bar{1}0)$, (001) et $(00\bar{1})$. La BC présente donc six minima équivalents ; on dit que le silicium est un semi-conducteur multivallée à six vallées Δ . La variation $E(k - k_{min})$ de l'énergie de la BC au voisinage du minimum n'est pas isotrope, elle est plus rapide dans le plan perpendiculaire à l'axe considéré que suivant cet axe. En d'autres termes, les surfaces d'égale énergie sont des ellipsoïdes de révolution autour de

chacun des axes équivalents. Chaque ellipsoïde est centrée au point du minimum absolu. Ces ellipsoïdes sont représentées sur la Figure 1.12.

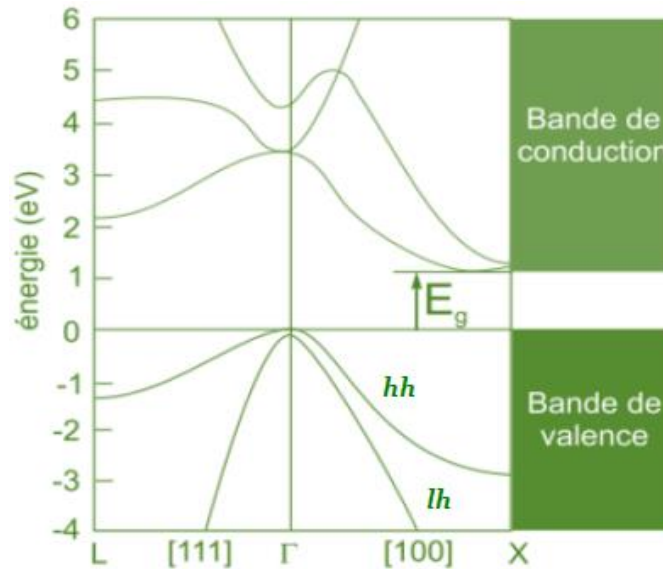


Figure 1.11 : Structure de bandes du silicium. La valeur de la largeur de la bande interdite (gap) est $E_g = 1,12 \text{ eV}$ à $T = 300 \text{ K}$. *hh* (heavy holes) désigne la branche des trous lourds, et *lh* (light holes) celle des trous légers

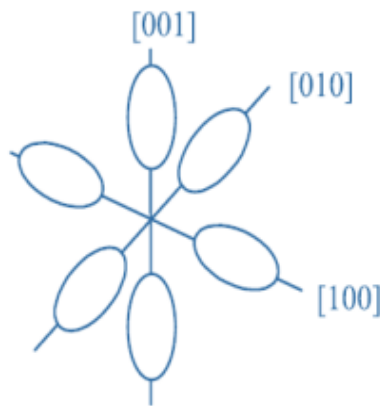


Figure 1.12 : Surfaces d'égale énergie dans la bande de conduction du silicium

1.2.3. MASSES EFFECTIVES

A. MASSES EFFECTIVES DES ELECTRONS

Si on note m_t la masse effective transverse et m_l la masse effective longitudinale des électrons de la bande de conduction, et m_o la masse de l'électron libre, on a dans le cas du silicium : $m_t = 0,19 m_o$ et $m_l = 0,98 m_o$. Le rapport $m_l/m_t = 5,16$ représente l'anisotropie des propriétés des surfaces d'égale énergie. Le rapport des demi-axes de l'ellipsoïde vaut $\sqrt{m_l}/\sqrt{m_t} = 2,27$.

B. MASSES EFFECTIVES DES TROUS

En général, la bande de valence des semi-conducteurs classiques (cubiques en particulier) est composée de deux branches dégénérées en $k = 0$ (point Γ) comme le montre la figure représentant la structure de bandes de Si : la branche des trous légers (**lh : light holes**) (branche de grande courbure) et la branche des trous lourds (**hh : heavy holes**) (branche de plus faible courbure). Ces appellations proviennent du fait que les trous légers ont une masse effective plus faible que celle des trous lourds, sachant que par définition la masse effective est inversement proportionnelle à la courbe des bandes.

Les valeurs des masses effectives des trous légers et des trous lourds, pour le silicium, sont respectivement : $m_{lh} = 0,166 m_o$ et $m_{hh} = 0,53 m_o$.

1.2.4. AUTRES PROPRIETES

Le Tableau ci-dessous résume certaines autres propriétés du silicium cristallin massif, comparées à celles d'autres semi-conducteurs cristallins à gap direct et indirect.

Semi-con-ducteur	$E_g(\text{eV})$ à 300K	μ_n ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	μ_p ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	Structure	Paramètre de maille $a_o(\text{\AA})$	Densité à 300K (g/cm^3)	Permittivité relative ϵ_r
Si	1,12	1900	500	d	5,43027	2,3280	11,9
Ge	0,67	3800	1820	d	5,65754	5,3267	16
AlAs	2,16	1200	420	z	5,6622	3,72	10,06
GaAs	1,43	8800	400	z	5,65325	5,32	13,1

Tableau 1.3 : Comparaison entre certaines propriétés physiques de Si et de trois autres semi-conducteurs : Ge (à gap indirect), AlAs (à gap indirect) et GaAs (à gap direct). Structure **d** : structure diamant ; structure **z** : structure zinc blende. E_g : valeur de l'énergie de la largeur de la bande interdite (gap) ; μ_n : mobilité des électrons ; μ_p : mobilité des trous [18]

REFERENCES

- [1]. R.L. Hoffman and al., Appl. Phys. Lett. **82**, 733(2003)
- [2]. S. J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo et T. Steiner, Prog. Mat. Sci. **50**, 293 (2005)
- [3]. P.V. Balachandran, J. Theiler, J. M. Rondinelli et T. Lookman, Scientific Reports **5**, *nature.com*, Article n°: 13295(2015)
- [4]. S. Brochen, Thèse de Doctorat de Physique, Université de Grenoble (2012)
- [5]. L. Yang, Thèse de Doctorat de Physique, Université du Littoral Côte d'Opale -France (2012)
- [6]. Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho et H. Morkoç, J. Appl. Phys. **98**, 041301(2005)
- [7]. L. M. Angelats, Thèse de PhD, Université de Porto Rico (2006)
- [8]. N. Izyumskaya, V. Avrutin, Ü. Özgür, Y. I. Alivov et H. Morkoç, Phys. Status Solidi (b) **244**, 1439(2007)
- [9]. X.L. Xu, S.P. Lau, J.S. Chen, Z. Sun, B.K. Tay et J.W. Chai, Mater. Sci. Semicon. Proc. **4**, 617(2001)
- [10]. T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu et S. Uthanna, Opt. Mat. **13**, 239(1999)
- [11]. R. Al Asmar, G. Ferblantier, F. Mailly, P. Gall-Borrut et A. Foucaran, Thin Solid Films **473**, 49(2005)
- [12]. J.-L. Zhao, X.-M. Li, J.-M. Bian, W.-D. Yu et X.-D. Gao, J. Cryst. Growth **276**, 507(2005)
- [13]. P. Prepelita, R. Medianu, B. Sbarcea, F. Garoi et M. Filipescu, Appl. Surf. Sci. **256**, 1807(2010)
- [14]. F. Sahli, J. Werner, B.A. Kamino, M. Bräuninger, R. Monnard, B. Paviet-Salomon, L. Barraud, L. Ding, J.J. Diaz Leon , D. Sacchetto, G. Cattaneo, M. Despeisse, M. Boccard, S. Nicolay, Q. Jeangros, B. Niesen et C. Ballif, Nat. Mater., **1**(2018)(<http://www.nature.com/naturematerials>)

- [15]. S. Essig, C. Allebé, T. Remo, J.F Geisz, M.A. Steiner, K. Horowitz, L. Barraud, J. Scott Ward, M. Schnabel, A. Descoeurdes, D. L. Young, M. Woodhouse, M. Despeisse, C. Ballif, A. Tamboli, *Nature Energy* **2**, 17144 (2017)
- [16]. N. Hadj Zoubir, Thèse de Doctorat en Science & Génie des Matériaux, Université de Nancy 1, France (1995)
- [17]. J.R. Henstock, L.T. Canham et S.I. Anderson, *Acta Biomaterialia* **11**, 17(2015)
- [18]. S. M. Sze, K. K. Ng., *Physics of semiconductor devices* - 3ème Edition, Wiley (2006)

CHAPITRE 2 : LES HETEROJONCTIONS

2.1. INTRODUCTION

De manière générale, le terme "hétérojonction" désigne tout contact électrique entre deux matériaux différents. Mais il est souvent utilisé pour désigner le contact entre deux semi-conducteurs, quoique techniquement parlant un contact Schottky ainsi qu'un contact métal-métal (dans un thermocouple) peut être qualifié d'hétérojonction.

Rappelons, que la jonction $p-n$ qui correspond au contact de deux régions du même semi-conducteur, l'une dopée n et l'autre dopée p est appelée homojonction. Par conséquent, le contact entre deux semi-conducteurs différents conduit à la notion d'hétérojonction. Les structures qui suscitent de l'intérêt en électronique, sont celles qui sont composées de semi-conducteurs possédant un gap et un paramètre de maille très proches. Ces propriétés voisines permettent de traiter assez simplement sur le plan théorique, le problème de l'interface [1].

Les hétérojonctions semi-conductrices sont d'une grande utilité en particulier à cause du fait que chacun des deux matériaux peut être choisi et optimisé pour des applications spécifiques. A titre d'exemple dans une cellule solaire, on peut utiliser un semi-conducteur de gap moyen qui joue le rôle d'absorbeur de lumière alors que le second semi-conducteur (de gap plus grand) est utilisé comme contact avant et/ou peut être choisi pour sa transparence à la lumière incidente (couche fenêtre) et sa grande conductivité. C'est le cas de la cellule $p\text{-CIGS}$ (Cu(In,Ga)Se_2)/ $n\text{-ZnO}$, où la couche CIGS (gap compris entre 1,05 et 1,65 eV) joue le rôle d'absorbeur et celle de ZnO (gap $\sim 3,2$ eV) de couche fenêtre.

On distingue deux types d'hétérojonctions :

- L'hétérojonction **isotype** dans laquelle les deux semi-conducteurs sont de même type (tous deux de type n ou tous deux de type p). Exemple : l'hétérojonction $n\text{-Ge}/n\text{-GaS}$ ou $p\text{-Ge}/p\text{-GaS}$;
- L'hétérojonction **anisotype** dans laquelle les deux semi-conducteurs sont de types différents (n et p). Exemple : l'hétérojonction $n\text{-Ge}/p\text{-GaS}$.

Les hétérojonctions sont utilisées dans de nombreuses applications parmi lesquelles on peut citer :

- Les transistors à effet de champ *HEMT* (pour *High Electron Mobility Transistor*). Dans ce cas, l'hétérojonction est formée par la juxtaposition d'un matériau à grand gap et d'un matériau à petit gap.
- Les diodes lasers comme par exemple la double hétérojonction *p-AlGaAs/i-GaAs/n-AlGaAs*.
- Les cellules solaires telles que la cellule *HIT* (pour *Heterojunction with Intrinsic Thin layer*). Elle consiste en une couche n de silicium cristallin enchâssée entre deux couches minces de silicium amorphe dopées p^+ et n^+ . Autres exemples : les cellules classiques en couches minces comme la cellule *CIGS* ou la cellule à base de *CdTe*.

2.2. L'HETEROJONCTION ANISOTYPE

Dans le modèle d'Anderson décrivant l'hétérojonction [1], la théorie de Shockley [2] a été modifiée afin de tenir compte des discontinuités dans les propriétés intrinsèques des deux semi-conducteurs, à savoir : l'affinité électronique χ , le travail de sortie $q\phi$, la constante diélectrique ϵ , et la largeur de la bande interdite E_g , qui apparaissent au niveau de l'interface. Ce modèle théorique suppose en outre que l'effet des états d'interface est négligeable et que les mécanismes de transport consistent en l'injection-diffusion des porteurs dans les zones quasi-neutres ou la recombinaison-génération dans les zones de déplétion. Mais dans les hétérojonctions réelles, on doit souvent tenir compte de ces états d'interface qui proviennent de différentes sources dont le désaccord de paramètre de maille (voir § 2.2.2.).

Rappels

On définit :

- le travail de sortie (noté $q\phi$), est l'énergie requise pour faire passer un électron d'énergie (E_F) sur le niveau du vide NV (qui est l'énergie potentielle de l'électron dans le vide au voisinage de la surface du matériau, et de vitesse initiale nulle). Contrairement à un métal, le travail de sortie d'un semi-conducteur n'est pas constant et dépend de son dopage.
- l'affinité électronique (notée χ), sachant que $q\chi$ est l'énergie nécessaire pour amener un électron d'énergie E_c (énergie minimale de la bande de conduction) sur le niveau du vide.

2.2.1. DIAGRAMMES D'ENERGIE A L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

Pour illustrer d'un point de vue pédagogique cette, on s'intéressera au cas d'une hétérojonction très utilisée actuellement, formée entre $GaAs$ et l'alliage $Al_xGa_{1-x}As$. Les résultats présentés lors de cette étude peuvent être appliqués à toute autre hétérojonction.

Cette hétérojonction, plus simplement notée $GaAs/AlGaAs$, est importante en raison du faible désaccord de paramètre de maille qu'elle présente ; en effet le paramètre de maille de l'alliage $Al_xGa_{1-x}As$ a pour expression $a(Al_xGa_{1-x}As) = 5,6533 + 0,0078x$ (Å). C'est la *loi de Vegard*. Donc, lorsque x passe de 0 à 1, ce paramètre passe de $a(GaAs) = 5,6533$ Å à $a(AlAs) = 5,6611$ Å.

Lorsqu'une jonction se forme entre deux semi-conducteurs différents, il se produit nécessairement une discontinuité dans la structure de bande à l'interface à cause de la différence entre les énergies E_g des deux bandes interdites (*gaps*). Par exemple, $E_g(GaAs) = 1,42$ eV à $T = 300K$, alors que cette énergie varie en fonction de x dans l'alliage $Al_xGa_{1-x}As$, suivant la relation :

$$E_g(Al_xGa_{1-x}As) = 1,424 + 1,247x \text{ (eV) pour } 0 < x < 0,45 \quad (2.1)$$

Pour une composition en Al supérieur à 45%, l'alliage devient un semi-conducteur à gap indirect. Cependant pour toutes les valeurs de x , le gap de $Al_xGa_{1-x}As$ est toujours supérieur à celui de $GaAs$, conformément à la relation ci-dessus. Ce qui a pour conséquence

que les hétérojonctions formées entre ces deux matériaux, présentent une discontinuité du gap à l'interface.

Pour plus de simplicité dans l'écriture, l'alliage $Al_xGa_{1-x}As$ sera simplement noté dans la suite $AlGaAs$.

Considérons l'hétérojonction anisotype $n-GaAs/p-AlGaAs$ et étudions son diagramme des bandes d'énergie à l'équilibre dans les cas suivants :

Sans contact entre les deux semi-conducteurs

On sait positionner les bandes d'énergie à partir du niveau du vide et des grandeurs déjà mentionnées, en particulier les affinités électroniques χ_1 et χ_2 , et les travaux de sortie $q\phi_1$ et $q\phi_2$ (Figure 2.1), où q est la valeur absolue de la charge de l'électron ($q = +e$). E_o est l'énergie associée au niveau du vide (NV) dans ce cas.

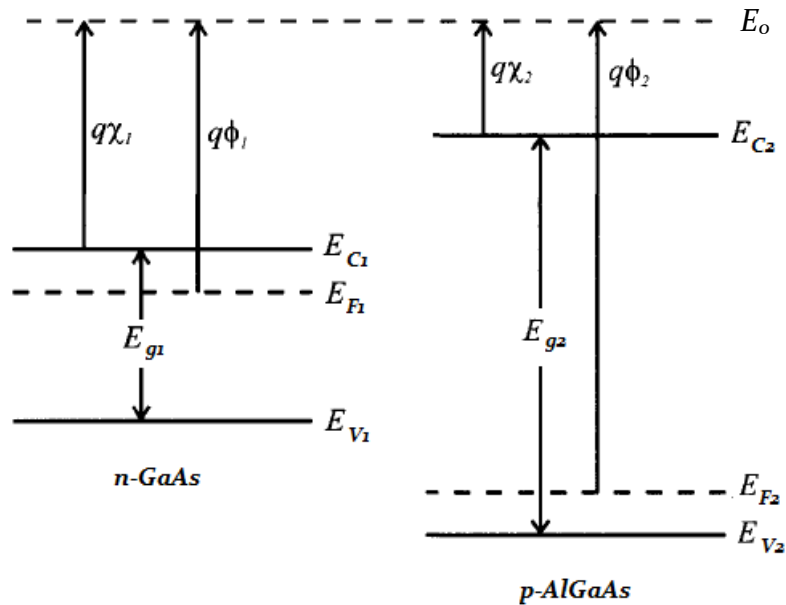
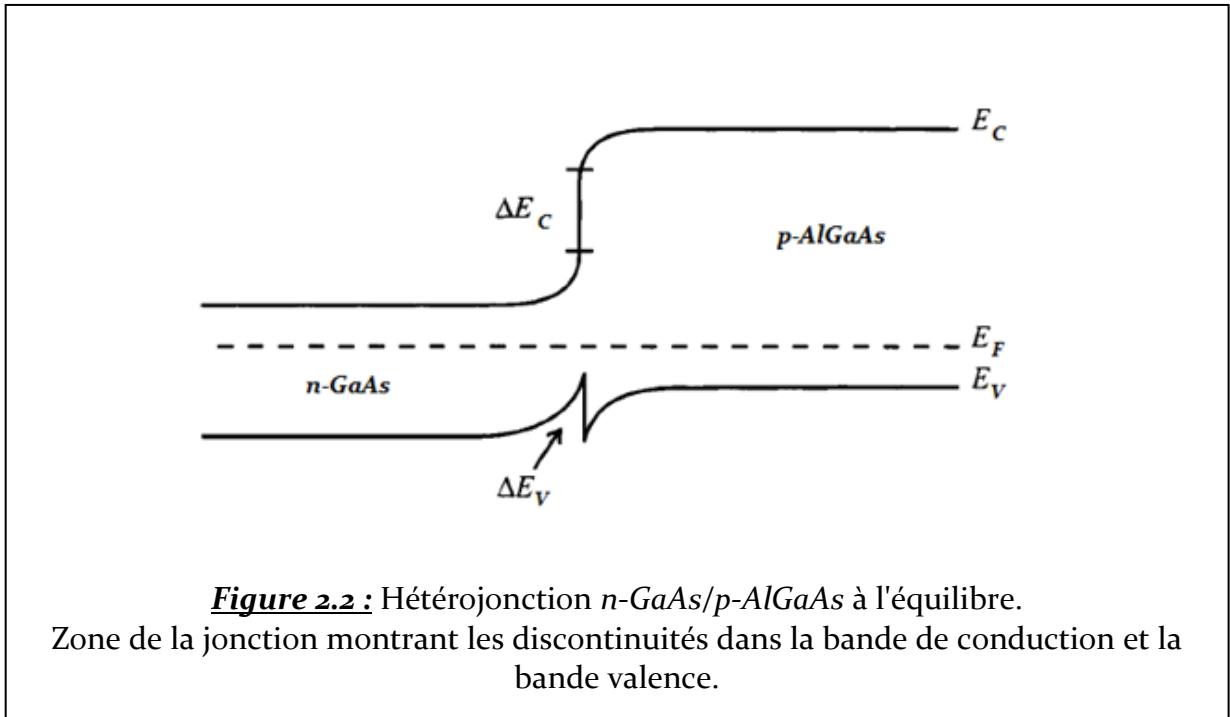


Figure 2.1 : Diagramme des bandes d'énergie de $GaAs$ et $AlGaAs$ à l'équilibre lorsque les deux semi-conducteurs ne sont pas en contact

On notera l'apparition de deux paramètres importants : le décalage des bandes de conduction : $\Delta E_c = E_{c2} - E_{c1}$ et le décalage des bandes de valence : $\Delta E_v = E_{v2} - E_{v1}$.

Après mise en contact des deux semi-conducteurs

Lors de la mise en contact des deux matériaux, les porteurs de charge vont être redistribués de part et d'autre de l'interface comme dans le cas de l'homojonction. A l'équilibre thermodynamique, une zone de charge d'espace (ZCE) s'établit et les niveaux de Fermi s'alignent ($E_{F1} = E_{F2} = E_F$) (Figure 2.2). Ce qui a pour conséquence de "courber" les bandes de conduction et de valence.



Les différences entre les énergies E_g , et les affinités électroniques χ , se traduisent - au niveau de l'interface- par l'apparition de discontinuités ΔE_c (en $x = 0$), dans la bande de conduction et ΔE_v (en $x = 0$), dans la bande de valence :

$$\Delta E_c = q(\chi_1 - \chi_2) \quad (2.2)$$

$$\Delta E_v = E_{g2} - E_{g1} - \Delta E_c \quad (2.3)$$

Exemple : Cas de l'hétérojonction $n\text{-GaAs}/p\text{-Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$.

On a à $T = 300\text{ K}$: $\chi_2 = 3,74\text{ V}$ et $\chi_1 = 4,07\text{ V}$, $E_{g1} = 1,42\text{ eV}$ et $E_{g2} = 1,797\text{ eV}$.

→ $\Delta E_C = 0,33\text{ eV}$ et $\Delta E_V = 0,07\text{ eV}$. La discontinuité dans la bande de valence est plus faible que celle dans la bande conduction. Si cette discontinuité ΔE_V qui a l'allure d'un "pic" (*spike*, ou *singularité*) dans notre cas est importante, elle peut fortement limiter l'injection des porteurs de charge (trous) et permettre une recombinaison à l'interface qui contrôle la circulation de courant. Le même raisonnement s'applique dans le cas d'un pic ΔE_C important (les porteurs de charge considérés seront alors les électrons de la BC).

On peut calculer théoriquement (par résolution de l'équation de Poisson comme dans le cas de l'homojonction) les étendues x_1 et x_2 de la ZCE et les différences internes de potentiel V_{d1} et V_{d2} qui s'établissent côté n et côté p , respectivement, et dont la somme (algébrique) ($V_{d1} + V_{d2}$) donne la tension de diffusion V_d .

La tension de diffusion V_d est la différence de potentiel interne qui provient de l'échange de charges qui a lieu (avec apparition d'une ZCE) lorsque l'équilibre s'est établi (c'est-à-dire lorsque l'échange de charges s'arrête et que $E_{F1} = E_{F2} = E_F = \text{constante}$).

La tension de diffusion est donnée par la courbure de bandes ; son expression est (d'après la Figure 2.2) :

$$V_d = \phi_2 - \phi_1 \quad (2.4)$$

L'énergie associée est alors : $qV_d = q(\phi_2 - \phi_1)$, avec $q = +e$.

On peut facilement montrer que :

$$V_d = (\chi_2 - \chi_1) + \frac{E_{g2}}{2q} + \frac{kT}{q} \text{Log} \left(\frac{p_{20}n_{10}}{n_{i2}N_{c1}} \right) \quad (2.5)$$

Où p_{20} : concentration des trous dans AlGaAs à l'équilibre

n_{10} : concentration des électrons dans GaAs à l'équilibre

N_{c1} : densité équivalente d'états dans la BC de GaAs

n_{i2} : concentration intrinsèque de AlGaAs .

Exemple : Calcul de V_d dans le cas de l'hétérojonction $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$ à $T = 300K$ connaissant les valeurs numériques des paramètres ci-dessus.

$$p_{20} = 10^{16} \text{ cm}^{-3}; n_{10} = 10^{16} \text{ cm}^{-3}; \chi_2 = 3,74 \text{ V}; \chi_1 = 4,07 \text{ V}; N_{Cl} = 0,462 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}; n_{i2} = 0,255 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}; E_{g2} = 1,797 \text{ eV} \rightarrow V_d \approx 1,22 \text{ V}.$$

2.2.2. ETATS D'INTERFACE (OU ETATS DE SURFACE)

Lorsqu'on met en contact deux semi-conducteurs pour réaliser une hétérojonction, la discontinuité dans les bandes d'énergie que l'on a attribué à la différence entre les affinités électroniques (règle de l'affinité électronique) induit la présence d'états électroniques appelés états d'interface. La présence de ces états peut d'abord être due aux défauts de surface de chacun des deux semi-conducteurs (ces surfaces sont loin d'être des surfaces parfaites ; c'est particulièrement le cas des semi-conducteurs covalents comme *Si*, *Ge*, *GaAs*, *AlAs*, etc.) et au désaccord de paramètre de maille plus ou moins important. Les états d'interface agissent comme des "pièges" en capturant des électrons et des trous du semi-conducteur.

On distingue deux types de pièges de ce genre :

Les (pièges) donneurs qui sont neutres s'ils sont occupés (par un électron) et chargés positivement s'ils sont vides ou inoccupés (c'est-à-dire occupés par un trou)

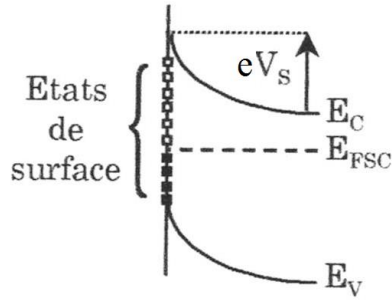
Les (pièges) accepteurs qui sont neutres s'ils sont inoccupés (c'est-à-dire occupés par un trou) et chargés négativement si occupés par un électron.

La limite d'occupation des états par les électrons est donnée par la position du niveau de Fermi à l'interface; en effet, la distance ($E_C - E_{FSC}$) entre l'énergie du bas de la *BC* à l'interface et différente de la même distance dans le volume (Figure 2.3). Ceci a pour conséquence une courbure des bandes d'énergie observée sur la Figure 2.3, qui provoque l'apparition d'une barrière de potentiel à l'interface

Les états situés sous E_{FSC} sont occupés par les électrons (ou vides de trous) alors que ceux situés au-dessus de E_{FSC} sont vides d'électrons (ou occupés par les trous. La probabilité

d'occupation par un électrons d'un état d'interface situé au niveau E_t dans le gap du semi-conducteur a pour expression :

$$f_t(E_t) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_t - E_{FSC}}{kT}\right)} \quad (2.6)$$



▫ Etat inoccupé ■ Etat occupé

Figure 2.3 : Diagramme de bandes montrant les états d'interface et leur occupation. Les état en dessous de E_{FSC} sont occupés par les électrons (inoccupés par les trous) et ceux au-dessus de E_{FSC} sont inoccupés par les électrons (occupés par les trous)

2.2.3. MECANISMES DE CONDUCTION ELECTRIQUE

Sans rentrer dans une étude détaillée des différents mécanismes de transport dans les différents types d'hétérojonctions, nous allons rappeler certains résultats utiles pour la suite de notre étude, qui concerne une hétérojonction $p-n$.

Le modèle d'Anderson, évoqué au début de cette partie consacrée à l'hétérojonction, sert principalement à prédire la configuration du profil des bandes d'énergie (BC et BV) mais ne peut en général pas expliquer les caractéristiques courant-tension observées sur le plan expérimental. En effet, contrairement à une homojonction où les mécanismes de transport sont régis par le modèle de Shockley, l'hétérojonction est le siège de mécanismes de conduction électrique régis par des processus tunnel et des effets d'interface.

Une hétérojonction exhibera toujours des mécanismes de conduction opérant :

- Soit en **parallèle** (exemple : injection-diffusion dans les zones quasi-neutres et génération-recombinaison dans la ZCE); dans ce cas chacun des deux mécanismes sera dominant dans des domaines de polarisation et de température définis;
- Soit en **série** (exemple : activation thermique au-dessus d'une barrière de potentiel suivie d'une recombinaison à l'interface); le phénomène de transport sera alors contrôlé par un mécanisme "limitatif" (qui est la recombinaison à l'interface dans l'exemple).

Parmi ces modèles, citons :

A. LE MODELE DE DIFFUSION

C'est le modèle développé par Shockley pour expliquer la caractéristique courant-tension (I - V) d'une homojonction, adapté par Anderson au cas de l'hétérojonction, et dans lequel on néglige les effets d'interface.

La caractéristique I - V ressemble dans ce cas à celle d'une homojonction, soit :

$$I = I_S(e^{qV_a/kT} - 1) \quad (2.7)$$

Où I_S est le courant de saturation et V_a la tension appliquée. On a dans le cas d'une hétérojonction pn :

$$I_S = \frac{qD_{n2}n_{i2}^2}{L_{n2}N_{a2}} + \frac{qD_{p1}n_{i1}^2}{L_{p1}N_{d1}} \quad (2.8)$$

Le semi-conducteur (2) est de type p , et le semi-conducteur (1) est de type n .

D_{p1} et D_{n2} sont respectivement les coefficients de diffusion des trous dans (1) et des électrons dans (2); n_{i2} et n_{i1} sont les concentrations intrinsèques dans (2) et (1); L_{n2} et L_{p1} sont les longueurs de diffusion des électrons dans (2) et des trous dans (1); N_{a2} et N_{d1} sont les densités des accepteurs dans (2) et des donneurs dans (1).

B. LE MODELE D'EMISSION THERMOELECTRONIQUE

Dans le cas d'une hétérojonction pn entre deux semi-conducteurs notés (1) et (2) où les affinités électroniques sont telles que $\chi_1 > \chi_2$, alors la discontinuité dans la BC est positive : $\Delta E_c = +e(\chi_1 - \chi_2) > 0$. Cette discontinuité n'est forte que si $\phi_2 < \phi_1$. En l'absence de polarisation, le schéma de cette hétérojonction est donné par la Figure 2.4. Les porteurs de charge considérés dans ce cas sont les électrons ; il s'agit donc d'une émission thermique d'électrons.

Les quantités $e\phi'_{F_1}$ et $e\phi'_{F_2}$ sont respectivement les distances niveau de Fermi E_F - BC dans le semi-conducteur (1) et le semi-conducteur (2) à l'interface. Elles sont différentes des distances correspondantes dans les zones quasi-neutres ($e\phi_{F_1}$ et $e\phi_{F_2}$).

On a d'après le diagramme de la Figure 2.4 :

$$\begin{aligned}\phi'_{F_1} &= \phi_{F_1} - \phi_{b_1} \\ \phi'_{F_2} &= \phi_{F_2} - \phi_{b_2}\end{aligned}\tag{2.9}$$

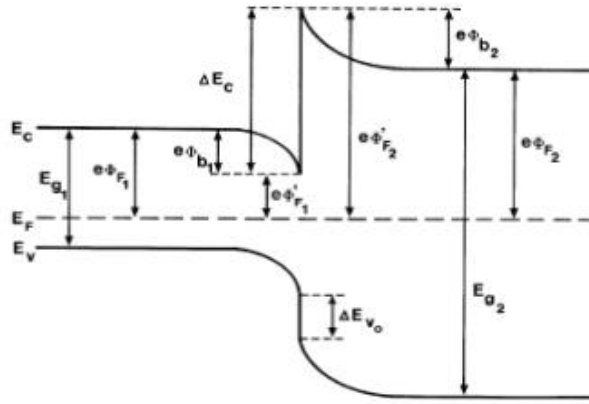


Figure 2.4 : Hétérojonction pn non polarisée présentant une forte discontinuité dans la BC [3]

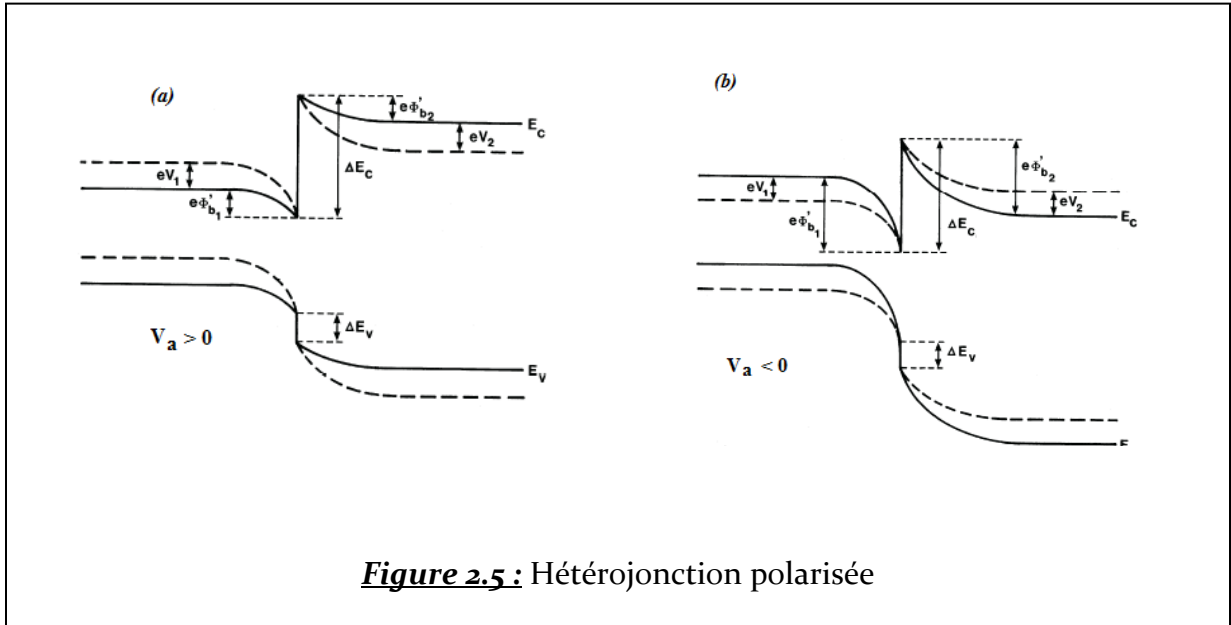
Dans le cas de figure, le courant thermoélectronique (ou d'émission thermique) est un courant d'électrons.

Polarisons le semi-conducteur (1) par rapport au semi-conducteur (2) par une tension électrique $V_a = V_1 - V_2$, qui va se répartir entre les deux ZCE, en fonction de la résistance de chacune d'elles. Soit : $V_1 = \alpha V_a$ et $V_2 = (1 - \alpha)V_a$ les tensions aux bornes de (1) et (2) respectivement. La valeur du paramètre α est fonction du type de chaque semi-conducteur.

Les barrières de potentiel $e\phi_{b_2}$ et $(\Delta E_c - e\phi_{b_1})$ changent et deviennent, en présence de la polarisation $V_a = V_1 - V_2$:

$$\begin{aligned} e\phi'_{b_2} &= e\phi_{b_2} - eV_2 \\ \Delta E_c - e\phi'_{b_1} &= \Delta E_c - (e\phi_{b_1} - eV_1) = \Delta E_c - e\phi_{b_1} + eV_1 \end{aligned} \quad (2.10)$$

La Figure 2.5 représente les diagrammes énergétiques résultants dans le cas où $V_a > 0$ (a) et dans le cas où $V_a < 0$ (b).



Cas où $V_a > 0$: la barrière de potentiel SC(1)→ SC(2) augmente et la barrière SC(2)→ SC(1) diminue. L'équilibre est rompu et un flux net d'électrons passe du semi-conducteur (2) vers le semi-conducteur (1). Il en résulte un courant électrique dans l'autre sens.

Cas où $V_a < 0$: la barrière de potentiel SC(1)→ SC(2) diminue et la barrière SC(2)→ SC(1) augmente. Le courant électrique circule dans l'autre sens.

Globalement et sans rentrer dans trop de détails, on aboutit à une relation I - V - T qui a pour expression¹ :

$$I = A^* S T^2 e^{(-q\phi_b/kT)} [e^{(qV_a/kT)} - 1] \quad (2.11)$$

Où $A^* = \frac{4\pi m^* q k^2}{h^3}$ ($A \cdot \text{cm}^{-2} \text{K}^{-2}$) est la constante de Richardson, avec m^* la masse effective des électrons dans le semi-conducteur de plus faible affinité électronique (SC type n dans le cas de la Figure 2.7).

S : aire de la jonction

$q\phi_b$: hauteur (eV) de la barrière type Schottky à l'interface que doivent franchir les porteurs de charge. C'est la barrière de potentiel que doivent franchir les électrons, selon le signe de V_a , pour passer d'un semi-conducteur dans l'autre.

C. LES MECANISMES DE RECOMBINAISON

1. GENERATION-RECOMBINAISON DANS LA ZCE

Lorsque la largeur de la ZCE est assez large (cas des dopages relativement faibles), les processus de conduction par effet tunnel à travers la barrière de potentiel à l'interface sont négligeables. Les courants de génération thermique et de recombinaison dans la ZCE sont alors importants surtout pour les hétérojonctions à très faible densité d'états à l'interface.

L'expression de ce courant est caractérisée par le taux de recombinaison donné par la formule de Shockley-Read [6] :

$$r = \frac{1}{\tau_m} \frac{pn - n_i^2}{2n_i + n + p} \quad (2.12)$$

Où, p et n sont, respectivement, les concentrations de trous et d'électrons dans le semi-conducteur, n_i est la concentration intrinsèque des porteurs, τ_m est le temps de vie moyen des porteurs.

¹ Pour une étude détaillée du sujet, on pourra consulter l'ouvrage de physique des semi-conducteurs cité en référence [3]

Lorsque la jonction est polarisée par une tension V_a , le produit pn s'écrit :

$$np = n_i^2 e^{qV_a/kT} \quad (2.13)$$

Et le taux de recombinaison a alors pour expression :

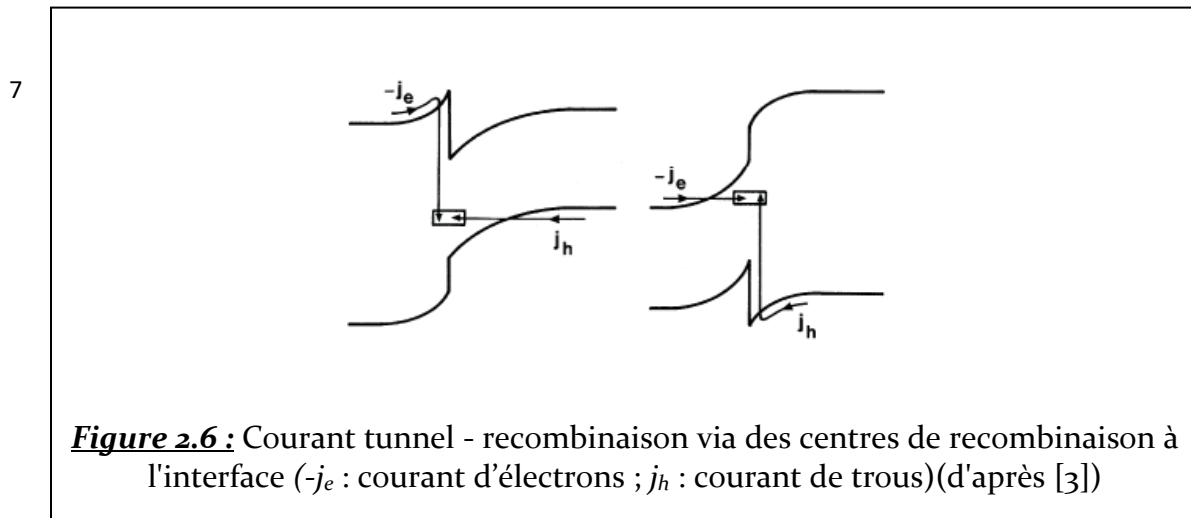
$$r = \frac{1}{\tau_m} \frac{n_i^2 (e^{qV_a/kT} - 1)}{2n_i + n + p} \quad (2.14)$$

Deux cas se présentent :

- Cas où $V_a > 0$: le taux de recombinaison est positif et il signifie que l'on a une recombinaison effective de porteurs dans la ZCE, ce qui limite le courant direct de l'hétérojonction ;
- Cas où $V_a < 0$: le taux de recombinaison est négatif et l'on assiste dans ce cas à une génération de porteurs dans la ZCE; ce provoque une augmentation du courant inverse de l'hétérojonction.

2. COURANT DE RECOMBINAISON A L'INTERFACE

On peut modéliser une hétérojonction où la recombinaison à l'interface est importante par deux diodes Schottky montées en "tête-bêche" avec une couche interfaciale pseudo-métallique.



Dans l'hétérojonction, la présence d'états d'interface augmente la vitesse de recombinaison à l'interface et localise pratiquement à ce niveau l'essentiel des recombinaisons [3]. Ces états d'interface jouent un rôle sur la recombinaison des porteurs de charge mis en jeu dans le courant d'émission, et créent un courant de recombinaison, qui ressemble à celui qui existe dans une homojonction, mais localisé à l'interface. Ce processus est schématisé sur la Figure 2.6.

D. LES MECANISMES TUNNEL

1. L'EFFET TUNNEL INTER-BANDE

Ce modèle a été développé pour expliquer le comportement électrique des hétérojonctions $n\text{-Ge}/p\text{-GaAs}$ par Riben et Feucht [4].

En polarisation directe ($V_a > 0$), les électrons passent de la bande de conduction de $n\text{-Ge}$ dans la bande valence de $p\text{-GaAs}$ par effet tunnel assisté par des recombinaisons via un piège (*chemin A ou B*) ou plusieurs pièges dans la ZCE (*chemin C*) (Figure 2.7(a)). Le premier mécanisme est connu sous le nom "*one-step tunneling*" et le second sous l'appellation "*multi-step tunneling*".

En polarisation inverse (Figure 2.7(b)), le mécanisme de conduction consiste en un effet tunnel-recombinaison-Zener où les électrons (minoritaires) de la BV de $p\text{-GaAs}$ passent dans la BC de $n\text{-Ge}$. Un processus identique se produit pour les trous (minoritaires) de la BC de $n\text{-Ge}$.

L'expression de la caractéristique courant-tension est dans ce cas plus complexe et ce modèle n'est vérifié que pour des hétérojonctions spécifiques, à des températures et des polarisations spécifiques, comme les hétérojonctions à usage solaire : $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{S}$, ITO/Si , et CdS/CdTe à titre d'exemples.

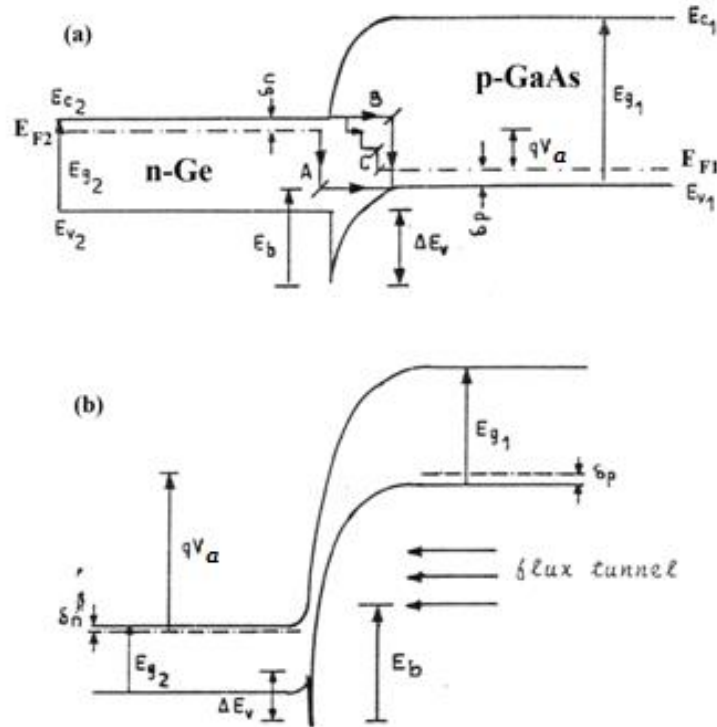


Figure 2.7 : Mécanismes de conduction par effet tunnel inter-bande assisté par des centres de recombinaison [4]

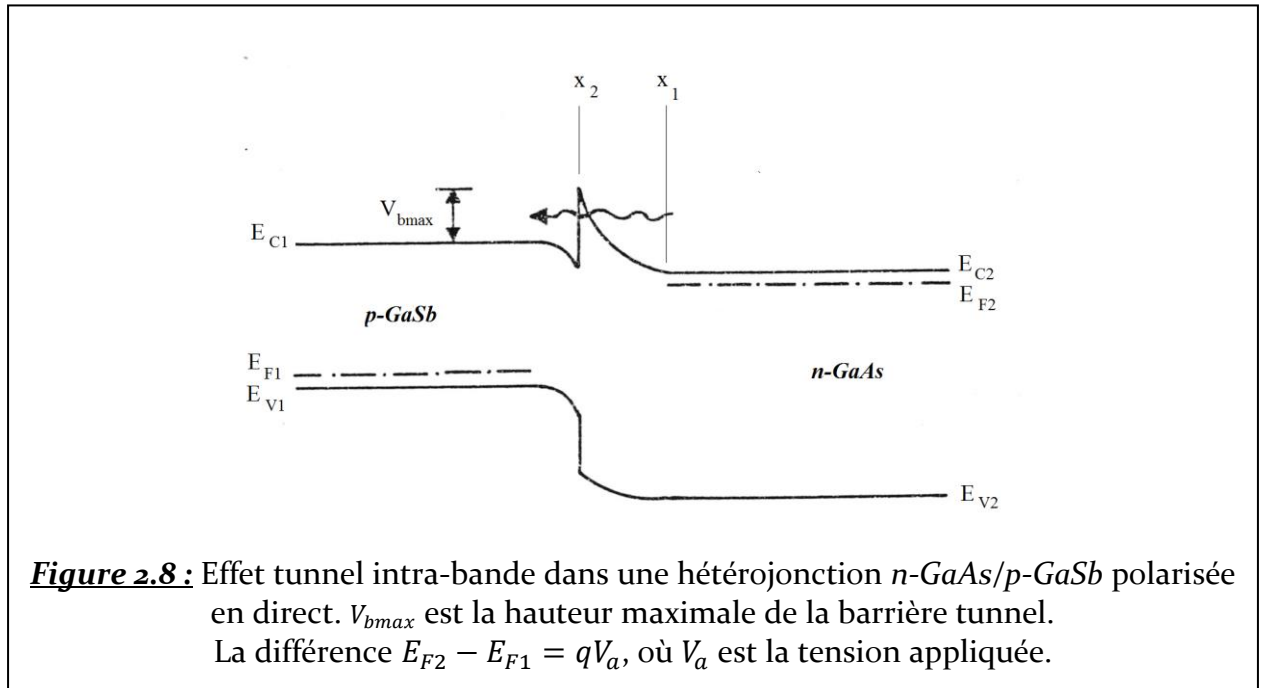
2. L'EFFET TUNNEL INTRA-BANDE

Lorsqu'il existe une forte discontinuité au niveau d'une bande permise (exemple ΔE_c au niveau d'une BC), la barrière de potentiel est relativement mince au voisinage du sommet pour que certains porteurs de charge passent par effet tunnel d'un semi-conducteur à l'autre. Ce processus est appelé effet tunnel intra-bande dans la mesure où un seul type de bande est concerné. La barrière de potentiel en question est dissymétrique et elle s'élargit lorsqu'on s'éloigne du sommet de telle façon que l'effet tunnel ne joue un rôle important que pour les électrons ayant une énergie thermique voisine du sommet. On a montré [3] que la fraction de barrière autorisant un effet tunnel reste limitée à environ 0,1 eV du sommet. Ce courant est donc assisté thermiquement et il obéit à la même loi de température que le courant d'émission.

C'est un modèle qui a permis d'expliquer les mécanismes de conduction électrique dans des hétérojonctions comme $n\text{-GaAs}/p\text{-GaSb}$ [5] La Figure 2.8 donne une représentation schématique de ce processus de passage par effet tunnel des électrons d'une bande de conduction à l'autre, à travers une barrière de potentiel de hauteur maximale V_{bmax} .

Le courant associé à un tel mécanisme est proportionnel à la probabilité de passage tunnel ou facteur de transmission de la barrière de potentiel qui s'écrit :

$$P(E) = \exp\left\{-\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} [2m^*(V_b(x) - E)]^{1/2} dx\right\} \quad (2.15)$$



Où x_1 et x_2 sont les limites de la barrière unidimensionnelle

m^* est la masse effective des électrons (en ne tenant pas compte de la différence entre les masses effectives électroniques dans les deux semi-conducteurs sachant que : $m^*(\text{GaAs})/m^*(\text{GaSb}) \approx 1,5$)

$V_b(x)$ la hauteur (en eV) de la barrière au point x compris entre x_1 et x_2

E est l'énergie d'origine thermique des électron incidents.

L'expression du courant est obtenue en multipliant $P(E)$ par le flux électronique incident.

La difficulté principale de ce modèle est de trouver l'expression $V_b(x)$ du profil de la barrière qui peut ne pas être simple comme dans le cas d'une barrière triangulaire ou parabolique.

2.3. CARACTERISTIQUE COURANT-TENSION A TEMPERATURE CONSTANTE

Sur le plan pratique, on essaiera de modéliser la caractéristique courant-tension obtenue expérimentalement à l'obscurité et à température ambiante, en utilisant la relation générale suivante :

$$I = I_S(e^{\beta V_a} - 1) \quad (2.16)$$

Pour des tensions appliquées $V_a > \frac{1}{\beta}$, cette équation devient $I \approx I_S e^{\beta V_a}$.

Où : I_S : courant de saturation.

V_a : tension appliquée.

β : facteur qui peut dépendre ou non de la température selon les mécanismes de conduction.

En fonction de la température, ce facteur s'écrit : $\beta = q/nkT$, où n est le facteur d'idéalité du matériau, peut prendre plusieurs valeurs à cause d'un désordre structural, ou de la présence des états d'interface. C'est un facteur qui donne une indication sur la nature du transport de charges dans l'hétérojonction :

La valeur $n = 1$ signifie que le transport de charges est limité par l'injection-diffusion des porteurs ou par l'émission thermoïonique (modèle surtout applicable dans le cas des hétérojonctions isotypes et dans les structures métal/semi-conducteur)

Dans le cas d'un mécanisme de génération-recombinaison à travers des centres recombinaisons (pièges) situés dans la ZCE, on a : $1 < n < 2$.

La valeur de $n = 2$ est un cas spécifique de mécanisme génération-recombinaison dans la ZCE, obtenue uniquement lorsque les centres de recombinaison sont situés au

milieu du gap et dont les sections efficaces de capture et d'émission sont identiques pour les électrons et les trous.

Quand $n > 2$ le courant à travers la jonction est dû à une combinaison de plusieurs mécanismes tunnel comme un mécanisme tunnel associé à une recombinaison de porteurs au niveau de l'interface (dans ce cas β est indépendant de T).

La Figure 2.9(a), présente la caractéristique courant-tension type qui nous va nous servir à déterminer les paramètres précédents.

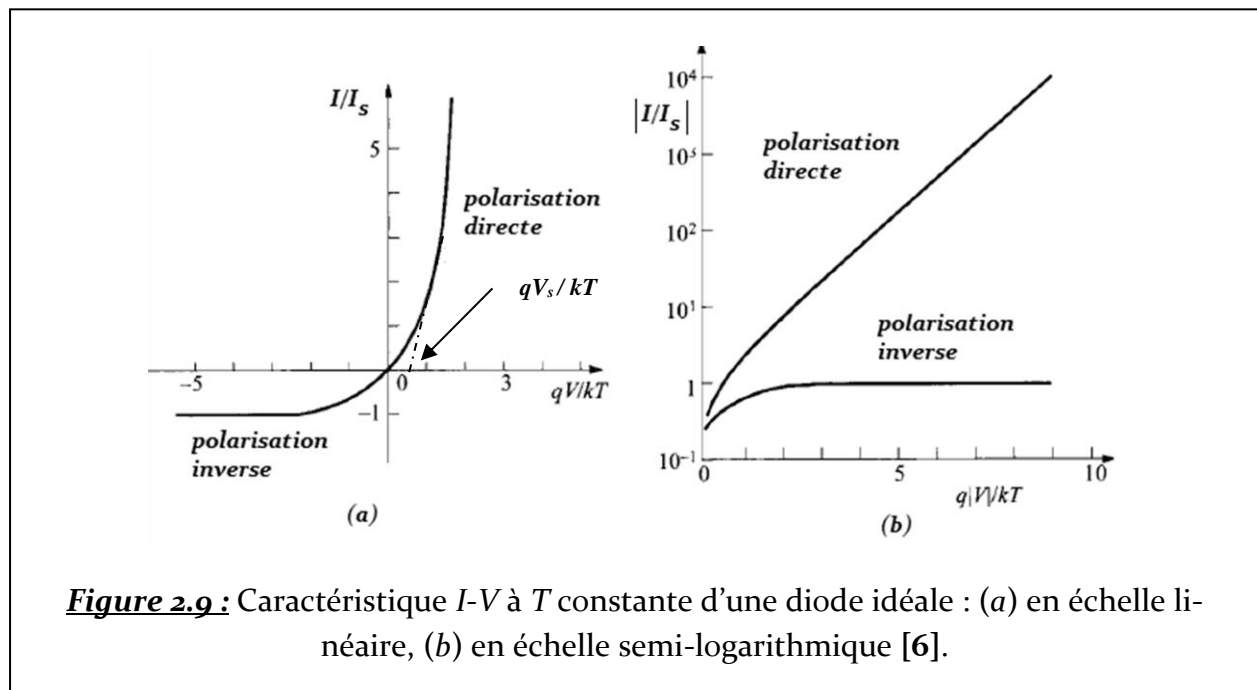


Figure 2.9 : Caractéristique I - V à T constante d'une diode idéale : (a) en échelle linéaire, (b) en échelle semi-logarithmique [6].

Sur cette figure, V_s représente la tension seuil déterminée à partir de l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe en ($I = 0$) en polarisation directe (c'est aussi la valeur à partir de laquelle l'hétérojonction devient conductrice dans le sens passant), et I_s le courant de saturation déterminé à partir de la caractéristique en polarisation inverse.

Pour exprimer le caractère redresseur de l'hétérojonction, on calcule le rapport entre le courant direct et le courant inverse pour une tension appliquée fixée V_a ; ce rapport est appelé facteur de redressement et noté η :

$$\eta = \left| \frac{I(+V_A)}{I(-V_A)} \right| \quad (2.17)$$

A l'aide de la pente β en échelle semi logarithmique (Figure 2.7(b)) ; on arrive à déduire le facteur d'idéalité n :

$$\beta = \frac{q}{nkT} \Rightarrow n = \frac{q}{\beta kT} \quad (2.18)$$

Le facteur d'idéalité n permet d'apprécier l'écart entre le comportement idéal ($n = 1$) d'une diode et son comportement réel ($n \neq 1$). Nous avons également vu qu'il pouvait aussi renseigner sur la nature des mécanismes de transport. Ce facteur peut être déterminé expérimentalement à partir de la droite $\text{Log} I = f(V)$ dont la pente est $P = \frac{q}{nkT}$, d'où :

$$n = \frac{q}{PkT} \quad (2.19)$$

Au-delà d'une certaine valeur de la tension de polarisation directe, la caractéristique I - V change d'allure et présente une certaine linéarité, signe d'un comportement ohmique. Dans ce domaine, la conduction est limitée par la résistance du volume du semi-conducteur appelée *résistance série* R_s . La caractéristique I - V devient, en présence d'une résistance série :

$$I = I_s [e^{q(V_a - IR_s)/nkT} - 1] \quad (2.20)$$

En polarisation directe, et pour des polarisations telles que $qV_a > 3kT$, la caractéristique s'écrit : $I \approx I_s e^{q(V_a - IR_s)/nkT}$ et la résistance série est obtenue à partir de la partie linéaire de la courbe (valeurs élevées de V_a) $I = f(V_a) : R_s = \frac{\Delta V_a}{\Delta I}$.

Le courant de saturation I_s est déterminé par l'intersection de la droite $\text{Log}(I) = f(V)$ avec l'axe des y . En effet, au point $V_a = 0$, $R_s \approx 0$ et $\text{Log}(I) = \text{Log}(I_s)$.

En plus de la résistance série, l'hétérojonction peut aussi développer une résistance dite *résistance shunt* R_{sh} qui est représentée en parallèle avec la jonction. Cette résistance traduit les courants de fuite à travers les deux semi-conducteurs et qui peuvent provoquer des courts-circuits partiels ; elle dépend de leur microstructure plus ou moins dense (existence de *pinholes*, par exemple) et des impuretés présentes.

Une jonction "idéale" est caractérisée par une résistance série nulle et une résistance shunt infinie : $R_s = 0$ et $R_{sh} = \infty$.

2.4. EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LA CARACTERISTIQUE COURANT-TENSION

La température intervient dans la caractéristique $I-V$ à travers le paramètre $\beta = q/nkT$ et le courant de saturation I_s . Cette dépendance de T dépend du mécanisme de conduction dominant. Par exemple, si le transport de courant est dominé par un des mécanismes thermiquement activés comme l'injection des porteurs, leur recombinaison à l'interface ou dans la ZCE, alors la caractéristique $I-V$ s'écrit :

$$I = I_s(e^{\beta V_a} - 1) = I_{s0}e^{-E_a/kT}(e^{qV_a/nkT} - 1) \quad (2.17)$$

Où I_{s0} est un facteur pré-exponentiel qui dépend du mécanisme de conduction

E_a est l'énergie d'activation thermique

*** Pour tous ces mécanismes activés thermiquement :**

- le facteur d'idéalité ($1 \leq n \leq 2$) est indépendant de la température et sa valeur exacte dépend du type de mécanisme en question et des dopages des régions n et p ;

- pour une tension appliquée constante ($V_a = cste$), $\text{Log}(I_s)$ est proportionnel à T^{-1} .

*** Si les courants tunnel sont dominants (via des pièges dans la ZCE ou à l'interface), alors :**

- la pente de la courbe $\text{Log}(I) = f(V)$, c'est-à-dire β est indépendante de la température ;

- pour une tension appliquée constante, $\text{Log}(I_s)$ est plutôt proportionnel à T qu'à T^{-1} .

*** Pour des courants de nature thermoïonique dominants :**

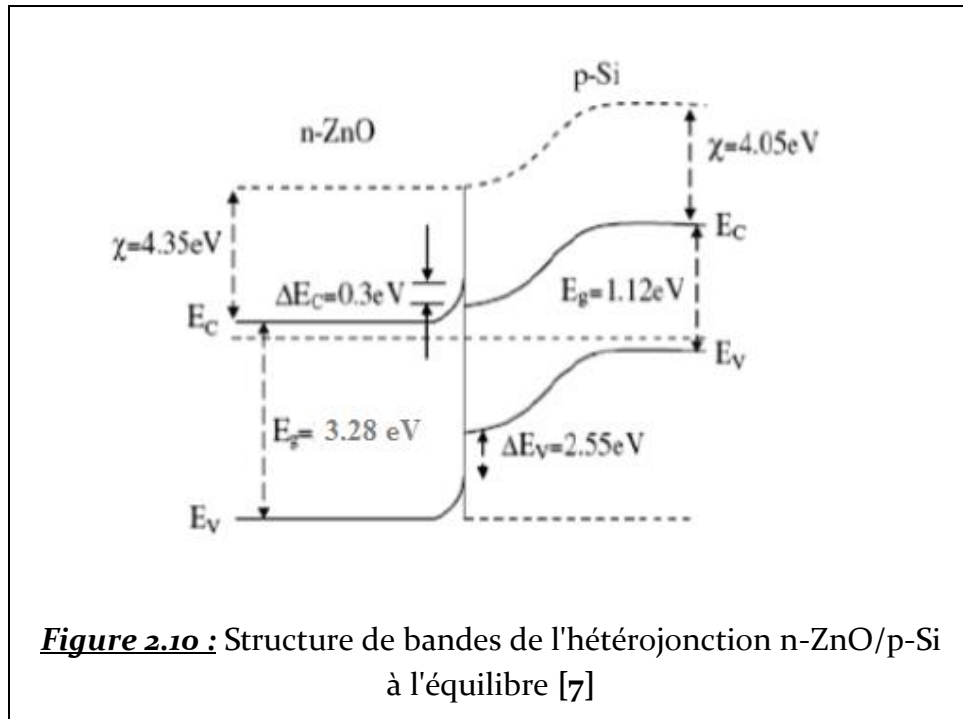
$$\beta = \frac{q}{kT}$$

- $I_s = A^*ST^2e^{(-q\phi_b/kT)}$: la pente de la droite $\text{Log}(I_s/A^*ST^2) = f(1/T)$ donne la hauteur de la barrière d'énergie $q\phi_b$.

2.5. L'HETEROJONCTION n-ZnO/p-Si

2.5.1. STRUCTURE DE BANDES

La Figure 2.10 représente le diagramme de bandes d'énergie de l'hétérojonction $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$ à l'équilibre. L'énergie du gap de $n\text{-ZnO}$ ($E_g = 3,28 \text{ eV}$) a été déduite des mesures de transmission optique.



La discontinuité ΔE_C (0,3 eV) dans la BC est plus faible que la discontinuité ΔE_V (2,55 eV) dans la BV . Cette faible valeur de ΔE_C est due à la différence entre les affinités électroniques des deux semi-conducteurs.

En polarisation directe et à cause de cette faible valeur de ΔE_C , le courant I est principalement dû aux électrons qui passent de la BC de $n\text{-ZnO}$ dans la BC de $p\text{-Si}$.

En polarisation inverse, la barrière opposée à la circulation des trous de la *BV* de *p-Si* vers la *BV* de *n-ZnO* est élevée ($\Delta E_v = 2,55 \text{ eV}$); de ce fait, le courant inverse doit être faible et le facteur de redressement η assez élevé.

2.5.2. APPLICATIONS

ZnO est considéré comme l'un des premiers semi-conducteurs qui peut être préparé sous forme pure après *Si* et *Ge*.

ZnO a une conductivité de naturelle de type *n*. Il est très difficile de fabriquer *ZnO* de type *p*, en raison de la faible solubilité du dopant et de l'effet d'auto-compensation des défauts intrinsèques.

La technologie basée sur les hétérostructures *ZnO/Si* est actuellement arrivée à maturité en raison de sa compatibilité avec la technologie des circuit intégrés au silicium, les basses températures de dépôt et les faibles coûts de fabrication.

L'hétérojonction *n-ZnO/p-Si* préparée à l'aide de techniques de dépôt divers, est utilisée dans plusieurs domaines, parmi lesquels :

- en optoélectronique, en qualité de photodétecteur UV par exemple [8]
- dans le domaine de la conversion photovoltaïque [9] : en raison de ses nombreuses qualités, *ZnO* a remplacé le semi-conducteur *ITO* (*Indium-Tin-Oxide*) dans les cellules solaires *ITO/Si* dont le rendement de conversion photovoltaïque (15%) a été atteint depuis un certain temps. Le matériau *ZnO* satisfait aux critères établis par les spécialistes lors de l'examen de tout nouveau matériau potentiellement utilisable en conversion photovoltaïque, parmi lesquels :
 - la disponibilité de ce matériau
 - le faible coût de production et la réduction potentielle des coûts,
 - la sécurité environnementale et la fiabilité
 - la durée de vie.

- ZnO peut remplacer le silicium amorphe hydrogéné ($a-Si:H$) dans les transistors en couches minces ($TFT's$) utilisés dans l'adressage des écrans plats LCD , en raison essentiellement de sa plus grande mobilité électrique. Les structures utilisées sont du type $n-ZnO/SiO_2/p-Si$ [10].

-utilisation de l'hétérojonction $n-ZnO/p-Si$ comme détecteur (capteur) de gaz tels que l'éthanol [11] et l'hydrogène [12], par exemple.

REFERENCES

- [1]. R.L. Anderson, IBM J. Res. Dev. **4**(3), 283(1960)
- [2]. W. Shockley, Bell Syst. Tech. J., **28**(3), 435(1949)
- [3]. H. Mathieu et H. Fanet, "Physique des semiconducteurs et des composants électroniques", 6ème édition, Dunod (2009)
- [4]. A.R. Riben et D.L. Feucht, Solid-State Electron. **9**, 1055(1966); A.R. Riben et D.L. Feucht, Int. J. Electron. **20**, 583(1966)
- [5]. R.H. Rediker, S. Stopek et J.H.R. Ward, solid-State Electron. **7**, 621(1964)
- [6]. S.M. Sze et Kwok K. Ng, "Physics of Semiconductor devices", John Wiley and Sons, 3ème édition (2007)
- [7]. N. Zebbar-Rezgui, Thèse de doctorat de physique, USTHB (2010)
- [8]. N.H. Al-Hardan, M.A. Abdul Hamid, Naser M. Ahmed, R. Shamsudin et N.K. Othman, Sensors and Actuators **A242**, 50(2016)
- [9]. B. Hussain, Thèse de PhD, University of North Carolina at Charlotte -USA (2017)
- [10]. T. Hirao, M. Furuta, T. Hiramatsu, T. Matsuda, C. Li, H. Furuta, H. Hokari, M. Yoshida, H. Ishii, et M. Kakegawa, IEEE Trans. Electron Devices, **55**(11), 3136(2008)
- [11]. X. Zhou, Q. Xue n, H. Chen et C. Liu, Physica E **42**, 2021(2010)
- [12]. Agis A. Iliadis et Hasina A. Ali, IEEE Trans. Nanotechnol. **10**(3), 652(2011)

CHAPITRE 3 : TECHNIQUES D'ELABORATION ET DE CARACTERISATION

3.1. LA PULVERISATION CATHODIQUE DC

Nos échantillons de ZnO ont été élaborés à l'aide de la technique PVD bien connue qui est la *pulvérisation cathodique DC*.

La pulvérisation cathodique ou bien Sputtering (de l'anglais *to sputter* : arracher), est une technique de dépôt sous vide et dans laquelle est créé un plasma froid et luminescent. Le principe de la technique consiste à appliquer une différence de potentiel entre deux électrodes (cathode et anode) pour obtenir, par ionisation, un gaz résiduel conducteur (généralement de l'argon Ar) qui contient : des électrons qui sont attirés par l'anode, et des ions Ar^+ qui sont attirés par la cathode. Les substrats sur lesquels se déposent les couches minces sont placés sur l'anode alors que la cathode porte la cible à pulvériser. Dans notre dispositif, cette cible est du zinc (Zn). Le mécanisme physique mis en jeu est un phénomène purement mécanique ; il consiste en un transfert d'énergie entre les ions Ar^+ et les atomes de la cible de Zn qui résulte en une expulsion d'atomes Zn (atomes pulvérisés). Pour former le composé ZnO , le gaz introduit dans l'enceinte est un mélange d'argon Ar et d'oxygène O_2 . Les atomes Zn pulvérisés vont alors réagir avec les atomes d'oxygène, pour se déposer par la suite sur le substrat porté par l'anode sous forme de ZnO (Figure 3.1).

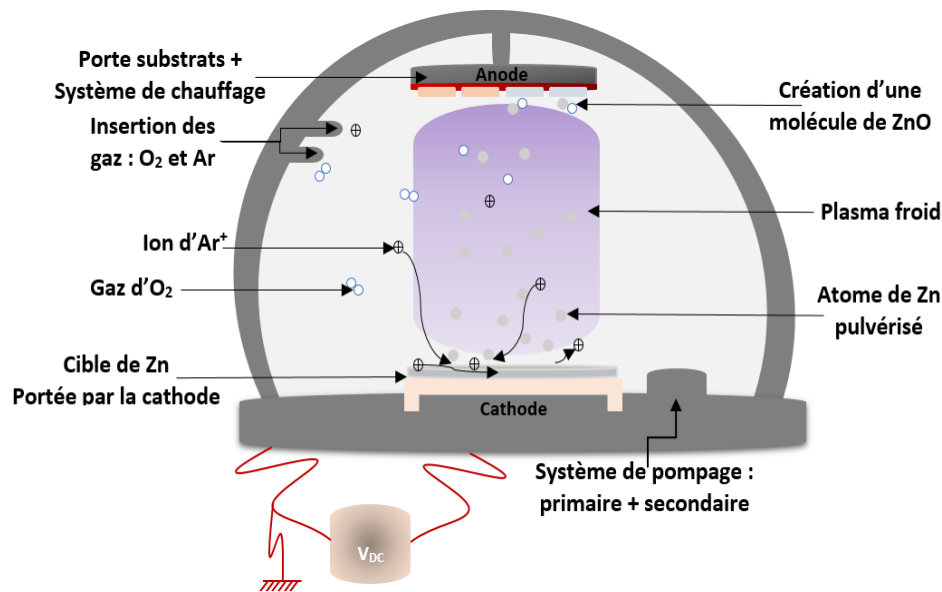
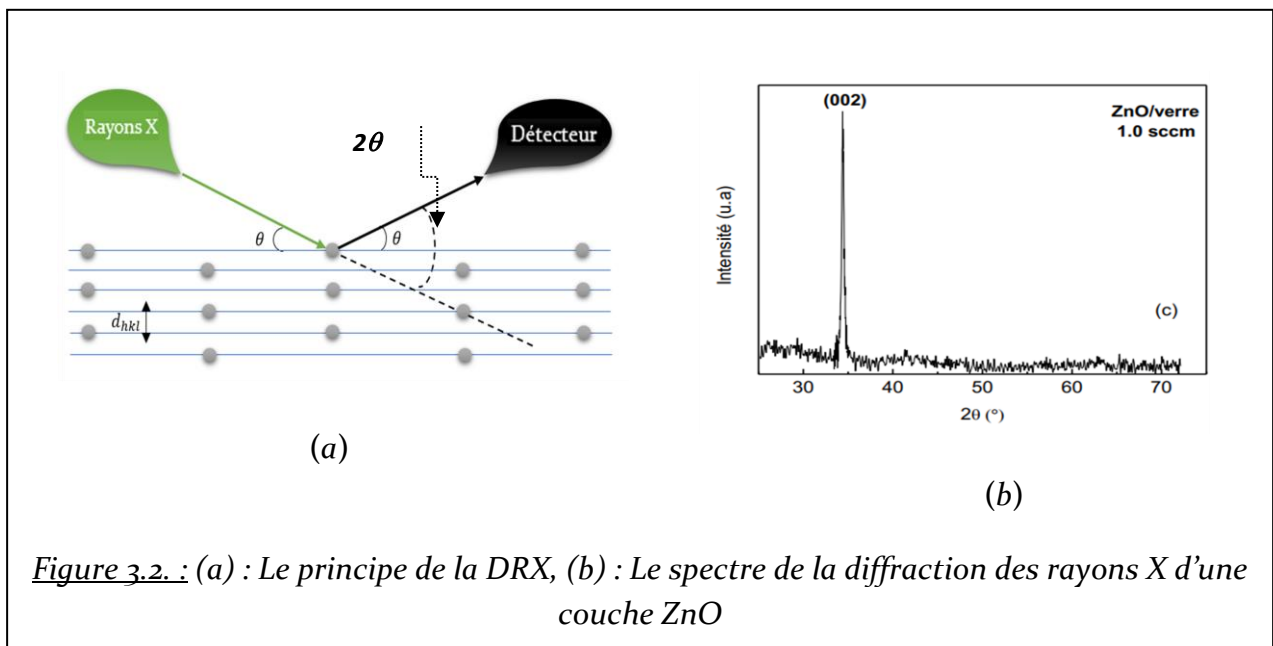


Figure 3.1 : Le protocole de dépôt de la pulvérisation cathodique DC de ZnO

Pour connaître les propriétés des échantillons élaborés par pulvérisation cathodique, on les soumet à une série de caractérisations : structurale, électrique, optique, le but étant évidemment d'obtenir des informations que nous allons essayer d'interpréter par la suite.

3.2.1 CARACTERISATION STRUCTURALE : LA DIFFRACTION DES RAYONS X

Le principe de cette technique est basé sur la diffusion des photons X par les atomes des plans cristallins dont l'espacement est d_{hkl} . On parle aussi de diffraction des rayons X. L'angle d'incidence du faisceau X est repéré par l'angle θ par rapport aux plans cristallins ; la position du détecteur est également repérée par θ (Figure 3.2(a)). On peut donc obtenir l'intensité I des photons X diffusés en fonction de l'angle 2θ , comme indiqué dans la Figure 3.2(b) [1]. C'est la méthode $\theta - 2\theta$.



D'après la loi de Bragg, si θ est l'angle formé entre le faisceau de rayons X incidents et les plans (hkl), les rayons X de longueur d'onde λ seront diffractés suivant le même angle θ et donc détectés de telle façon que :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (3.1)$$

Où n : représente un entier (ordre de diffraction),

d_{hkl} : représente la distance inter-réticulaire.

La taille moyenne des cristallites (D) peut être calculée à partir de l'équation de Scherrer [2].

$$D = \frac{(0.9 \lambda)}{\beta \cos(\theta_{hkl})} \quad (3.2)$$

Avec β : la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction ($FWHM$).

On peut déterminer d'autres paramètres cristallographiques tels que : les contraintes internes (ε) et la densité de dislocations (δ), en appliquant respectivement les équations suivantes :

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (3.3)$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (3.4)$$

3.2.2. CARACTERISATIONS OPTIQUES

A. SPECTROSCOPIE UV-VIS-NIR

Un spectromètre UV-Vis mesure la transmission d'un échantillon, qui reçoit un faisceau lumineux monochromatique dans la plage spectrale s'étendant du proche ultraviolet au proche infrarouge, soit $180 - 2500 \text{ nm}$. Lorsqu'une molécule absorbe un photon, il y aura une modification de son énergie électronique ; l'absorption correspond aux transitions à partir des états localisés vers la bande de conduction. Donc, on peut utiliser ces spectres de transmittance (%) en fonction des longueurs d'ondes (nm) pour identifier des paramètres tels que : **le coefficient d'absorption** (α), **le gap optique** (E_g), **l'indice de réfraction** (n).

L'indice de réfraction est une fonction complexe qui dépend de la longueur d'onde :

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k} \quad (3.5)$$

Où : R est la réflectivité mesurée.

Le coefficient d'extinction k est donné par la relation suivante :

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (3.6)$$

α : est le coefficient d'absorption ; sa variation en fonction de la longueur d'onde permet de déterminer la nature de la transition électronique selon la représentation de Tauc :

$$(\alpha h\nu) = C(h\nu - E_g)^n \quad (3.7)$$

Avec :

$$\alpha = \frac{1}{d} \times \ln\left(\frac{1-R}{T}\right) \quad (3.8)$$

Où : R et T sont la réflectivité et la transmittance de l'échantillon, respectivement.

L'indice n prendra la valeur $1/2$ pour une transition directe, et 2 pour une transition indirecte. L'extrapolation de la partie linéaire du tracé de Tauc : $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = f(h\nu)$ vers l'axe des énergies (Figure 3.5), donne la largeur de la bande interdite E_g pour $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = 0$.

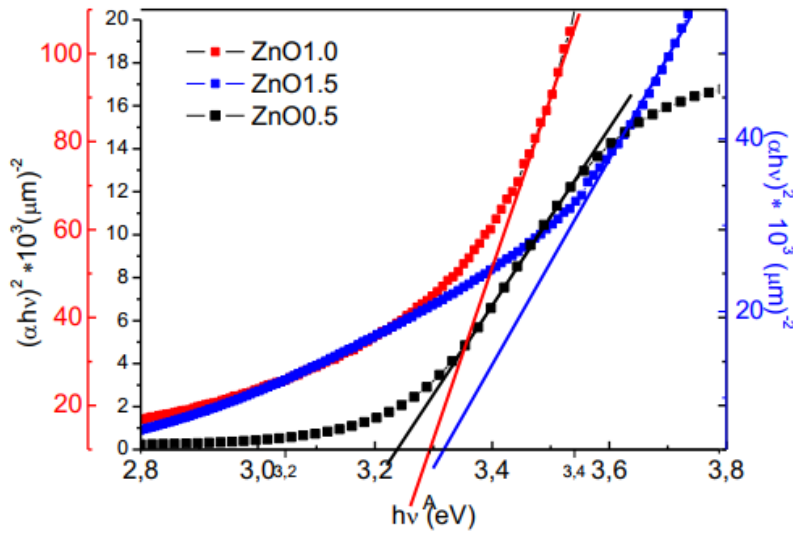


Figure 3.5 : La représentation de Tauc de différents échantillons de ZnO [1]

B. ELLIPSOMETRIE

L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse de surface basée sur la mesure de la variation de la polarisation d'un faisceau lumineux suite à sa réflexion sur la surface (plane) d'un échantillon donné. Le terme ellipsométrie vient du fait que, après réflexion de la lumière sur la surface d'un substrat non transparent (c'est-à-dire réfléchissant), le vecteur champ électrique de la lumière est polarisé elliptiquement.

L'ellipsométrie est une technique non destructive qui permet également de mesurer des épaisseurs d'une fraction de couche monoatomique jusqu'à plusieurs micromètres (en tenant compte du faisceau transmis). Elle permet de même de suivre *in situ* l'évolution de l'épaisseur d'une couche durant sa croissance.

A l'aide d'un analyseur (détecteur), on peut mesurer le changement de polarisation dû à la réflexion (ou à la transmission), et on arrive alors à identifier quelques paramètres tels que : l'épaisseur de la couche mince, la rugosité de la surface, l'indice de réfraction et d'extinction, ...

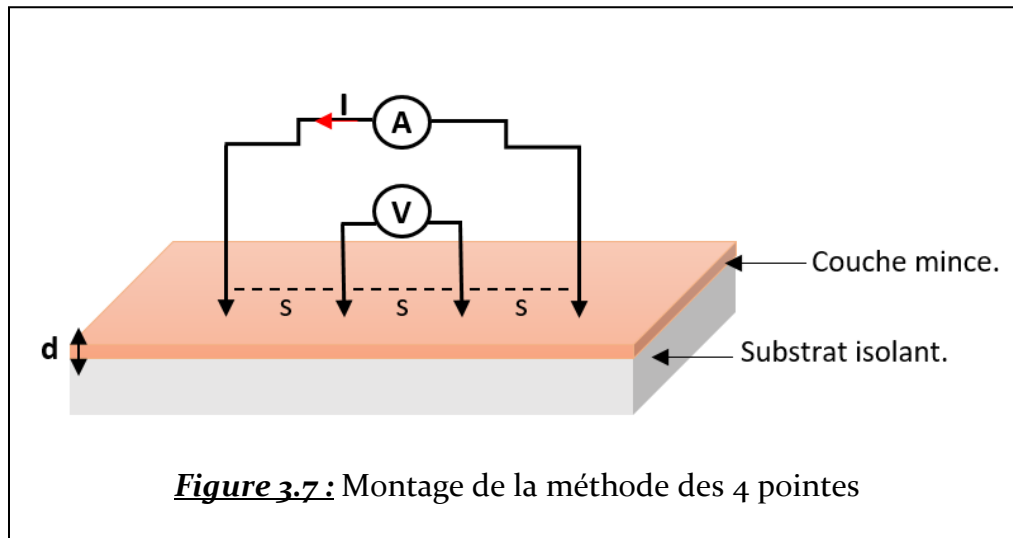


Figure 3.6 : Vue de l'ellipsomètre au niveau du LPM, USTHB.

3.2.3. CARACTERISATIONS ELECTRIQUES

A. LA METHODE DES QUATRE POINTES

C'est une méthode qui consiste à disposer des contacts électriques à la surface de l'échantillon qui sont des pointes alignées et disposées de manière équidistante (Figure 3.7).



Le principe est basé sur l'injection d'un courant (I) entre les deux pointes externes, et la mesure de la tension (V) entre les deux pointes intérieures, afin de déterminer la résistivité (ρ) des couches minces déposées sur des substrats isolants. La résistivité a l'expression suivante en fonction de l'épaisseur (d) de l'échantillon :

$$\rho = 4.532 \times d \times \frac{V}{I} \quad (3.9)$$

B. LA METHODE DES DEUX POINTES

Cette technique consiste à déposer, par évaporation thermique, des contacts métalliques ohmiques (barrettes, plots) sur les échantillons. Les mesures nécessitent l'application d'une tension entre les contacts et la lecture d'un courant qui traverse la structure. Pour étudier la photosensibilité de notre structure, on peut l'éclairer durant les mesures à l'aide d'une lampe halogène. Les mesures peuvent être faites en fonction de la température, à partir de la température *N2 liquide* (77 K) ; dans ce cas les échantillons sont placés dans un cryostat à azote liquide.

Le dispositif électrique utilisé est constitué de :

- Un cryostat, qui peut contenir six échantillons à la fois. Il possède deux fenêtres de quartz dont l'une sert à l'observation de l'intérieur du cryostat, et l'autre à éclairer les échantillons par une lampe de lumière blanche.
- Un électromètre (KEITHLEY 617), qui mesure de faibles courants de l'ordre de $10^{-12} A$.
- Un scanner (KEITHLEY 706), qui permet de sélectionner automatiquement l'échantillon désiré.
- Une alimentation de puissance pour le chauffage des échantillons et un circuit de refroidissement d'air, et un thermocouple pour la lecture de température.
- Un système d'acquisition qui permet de contrôler les appareils précédents via une carte d'interface.

✓ Mesures coplanaires

Elles sont utilisées pour la caractérisation des couches minces déposées sur des substrats isolants, afin d'identifier les paramètres électriques de la couche elle-même (ex : *ZnO/Verre Corning*). Les contacts ohmiques sur l'échantillon (ou électrodes) sont assurés par un dépôt sous vide de barrettes d'aluminium (*Al*).

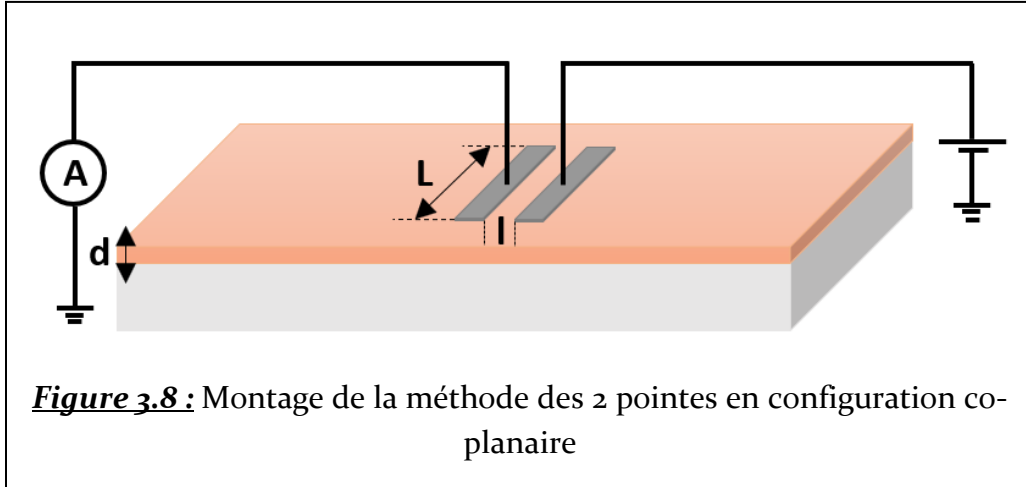
Dans cette configuration, nous supposons que le champ électrique est uniforme entre les barrettes *Al* et que les lignes de champ sont parallèles car les couches sont de faible épaisseur ($< 1 \mu m$) comparée à la distance entre les électrodes ($1 mm$).

• Mesures courant-tension (I-V) : (T= ambiante)

Les résultats relevés selon le schéma de la Figure 3.8 ont servi à étudier la conductivité de nos couches, en supposant que le champ électrique entre les électrodes est uniforme. La résistance de la couche est déduite à partir de la pente de la caractéristique courant-tension linéaire (*I-V*). La résistivité électrique (conductivité) de la couche est calculée à partir de la relation :

$$\rho = \frac{L \times d}{l} \times R \Rightarrow \sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{L \times d} \frac{I}{V} \quad (3.10)$$

Où : L : la largeur des barrettes (**5 mm**).
 l : la distance entre les deux contacts (**1 mm**).
 d : l'épaisseur du film.



- **Mesures courant-température (I-T) : ($V_{\text{polarisation}}$ fixe)**

Avec la configuration précédente, on applique une tension fixe ($V = 1 \text{ volt}$), et on lit le courant qui traverse la section ($L \times d$); cette mesure permet d'identifier la variation de la conductivité des échantillons en fonction de la température (3.10). D'autre part, si on applique la loi d'Arrhenius (*conductivité thermiquement activée*) :

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/kT} \quad (3.11)$$

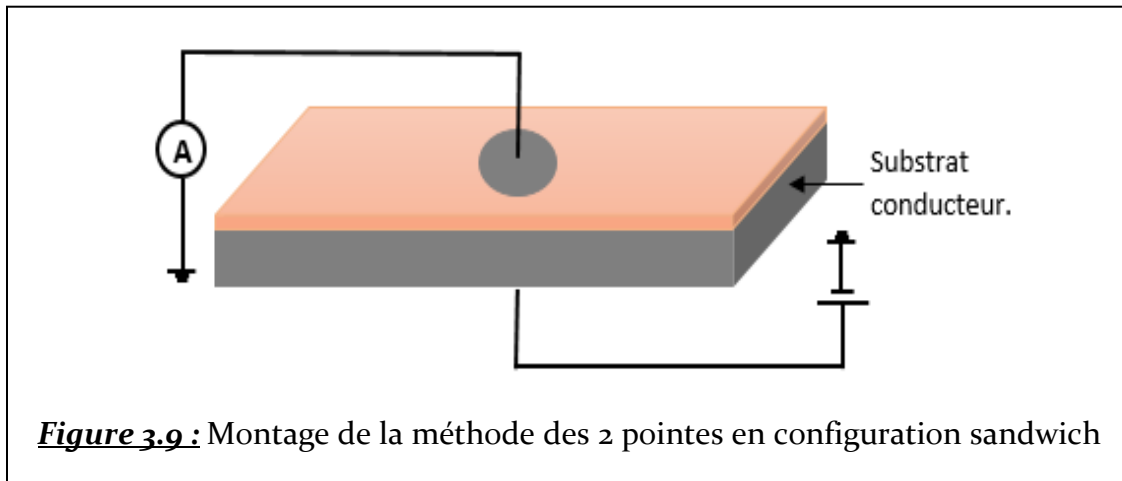
$$\ln(\sigma) = \ln(\sigma_0) + \left(-\frac{E_a}{1000 \times k_B}\right) \frac{1000}{T} \quad (3.12)$$

Et selon le tracé : $\ln(\sigma) = f\left(\frac{1000}{T}\right)$, on peut déterminer l'énergie d'activation (E_a) à partir de la pente.

- ✓ **Mesures sandwich**

Cette configuration a été utilisée pour étudier les caractéristiques I-V des hétérostructures ZnO/Si . Le contact frontal sur ZnO est un dépôt Al ($\varnothing 1 \text{ mm}$) et le contact arrière sur Si est assuré par de la laque Ag .

Le principe de la mesure consiste en l'application d'une tension sur la face avant (couche ZnO), et à la détection du courant par la face arrière (*substrat Si dopé p*) comme indiqué dans la Figure 3.9; sur les deux faces, le contact se fait avec de la laque d'argent. La caractéristique $I-V$ à différents paliers de température permet de déterminer quelques paramètres de l'hétérostructure tels que : le facteur de redressement η , le facteur d'idéalité n , l'énergie d'activation du courant de saturation E_a .



3.2.4. TEST D'APPLICATION : UN CAPTEUR DE GAZ

L'utilisation des semi-conducteurs comme capteurs de gaz remonte à 1953 avec les travaux pionniers de Brattain et Bardeen [3] qui ont reporté des variations de courant sur le germanium (Ge), en présence de **vapeur d'ozone**, de **peroxyde d'hydrogène** et d'**hydroxyde**.

Le principe de fonctionnement des capteurs chimiques à base d'oxydes semi-conducteurs se base sur les variations de la conductivité due au dopage par l'adsorption de différents gaz présents dans l'atmosphère avoisinante.

Ces variations de conductivité sont ensuite transformées en un signal exploitable par un système de transduction approprié. C'est du matériau utilisé que dépendent les performances du dispositif, en termes de **sensibilité**, de **sélectivité**, de **réversibilité** et de **stabilité** dans le temps.

A. PERFORMANCES D'UN CAPTEUR

- **Sensibilité**

La sensibilité est un paramètre qui exprime la variation de la réponse du capteur en fonction de la variation de la concentration de gaz. Un capteur de gaz est dit sensible si une petite variation de concentration entraîne une importante variation du signal de sortie. La définition générale de la sensibilité est donc :

$$S_i = \frac{\Delta R}{\Delta C_i} \quad (3.13)$$

Où : S_i est la sensibilité du gaz i

R est la réponse du capteur (la sortie du capteur, résistance ou conductance ...)

C_i est la concentration du gaz i .

- **Sélectivité**

La sélectivité est définie comme étant la capacité d'un capteur à répondre à un certain gaz en présence des gaz interférents. C'est le paramètre le plus important car le capteur est souvent utilisé pour détecter un gaz dans une atmosphère contenant plusieurs gaz. La réponse des capteurs de gaz est généralement non linéaire, la sensibilité n'est donc pas constante.

- **Stabilité**

Ce paramètre est utilisé pour caractériser la dérive du signal du capteur dans le temps. Il existe un vieillissement du capteur, ce qui limite son utilisation à long terme.

- **Réversibilité**

Elle définit la capacité du capteur à revenir à son état initial lorsqu'on supprime l'excitation gazeuse. Dans ce cas, il faut souvent vérifier cette réversibilité car dans le cas contraire on parle d'empoisonnement du capteur.

- Temps de réponse et de recouvrement

Il s'agit de quantifier le temps que met le capteur à réagir à un évènement (temps de réponse) et le temps mis pour revenir dans la configuration initiale une fois l'évènement disparu (temps de recouvrement).

A titre d'exemple, la Figure 3.10 montre la réponse d'un capteur $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$ en faisant varier le volume du gaz à détecter.

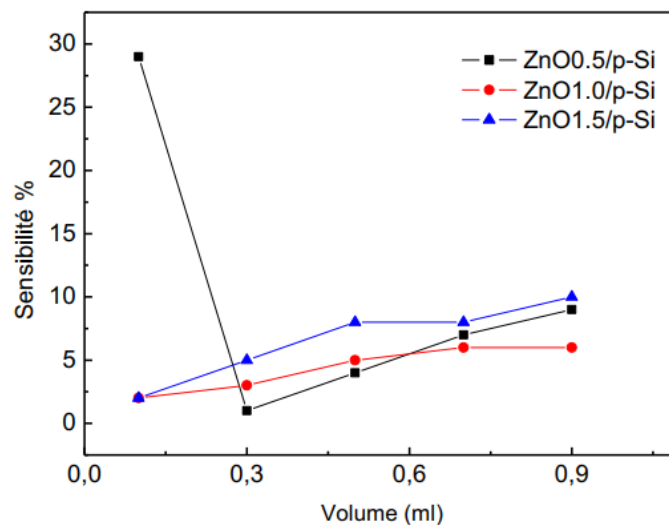


Figure 3.10 : Sensibilité des hétéro-structures ($n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$) en fonction de différents volumes de gaz d'ammoniac [1]

3.2.5. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

A. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Dans cette étude, nos films minces sont déposés par la pulvérisation cathodique en courant direct (DC). Le dispositif expérimental, disponible au sein d'USTHB, Laboratoire Physique des Matériaux -Equipe Couches Minces et Semi-conducteurs- est illustré par la photo de la Figure 3.11.

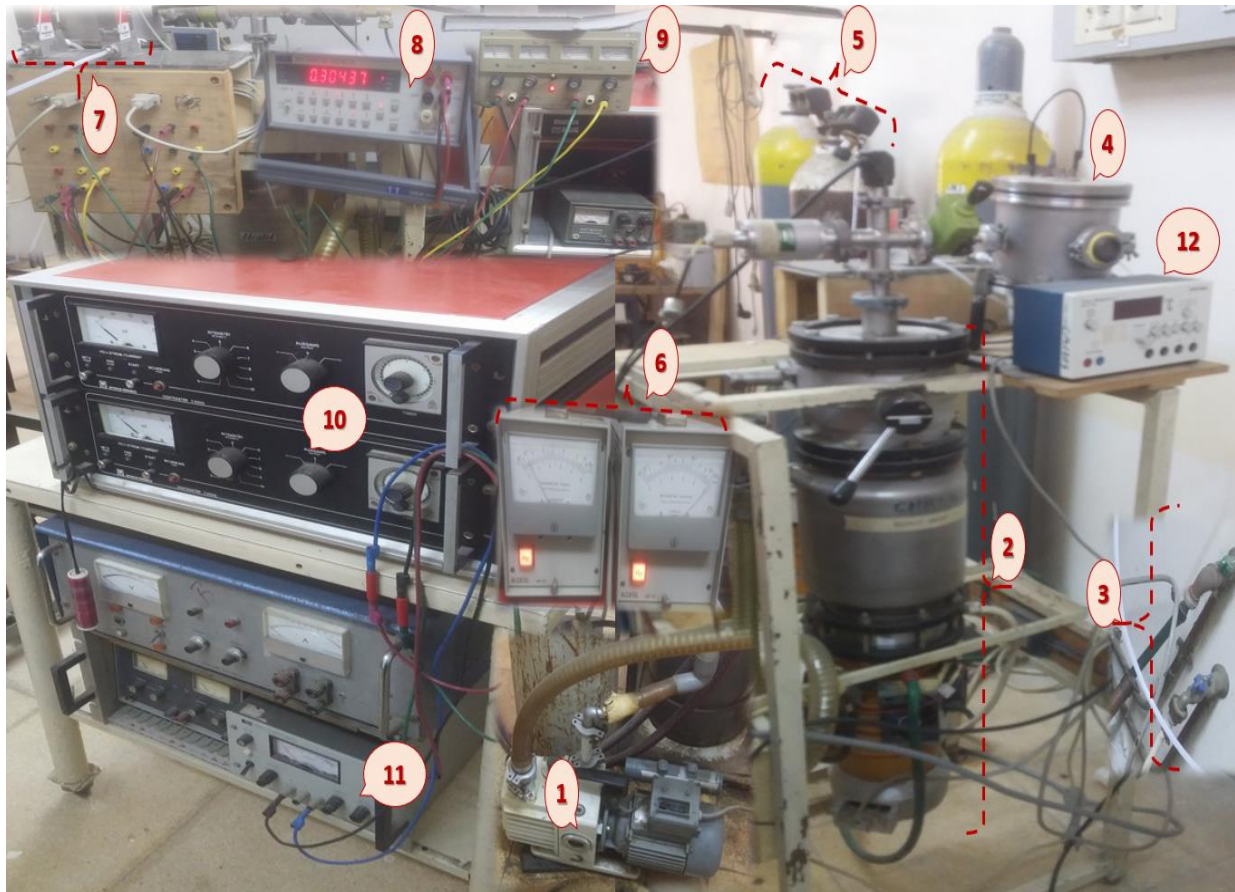


Figure 3.11 : Dispositif expérimental de la pulvérisation cathodique DC

1. Pompe primaire, 2. Pompage secondaire, 3. Circulation d'eau (refroidissement), 4. Chambre de dépôt, 5. Bouteilles de gaz d'Ar et d'O₂, 6. Jauges de mesure du vide, 7. Débitmètres d'injection des gaz, 8. Multimètre, 9. Voltmètre, 10. Générateur de courant (HP 6291 A), 11. Générateur de tension, 12. Commande de thermocouple (mesure de température).

B. PREPARATION DES SUBSTRATS

Pour déposer notre série de couches minces de ZnO, on a utilisé deux types de substrats :

- Le verre Corning,
- Le silicium monocristallin de type (p) (*orientation cristallographique (100) et résistivité $\rho = 2 - 5 \Omega.cm$*).

Les substrats sont découpés selon le besoin avec un crayon à pointe de diamant.

Pour enlever tous genres de saletés qui vont perturber les mesures, les substrats sont nettoyés selon le protocole suivant :

- Lavage avec l'acétone afin de dégraisser la surface.
- Trempage dans l'acide fluorhydrique (*HF*) pour éliminer la couche d'oxyde natif (on évite cette étape pour le verre Corning qui est attaqué par *HF*).
- Un dernier lavage avec le méthanol pour effacer toutes les traces (déchets, impuretés) sur la surface.

Il faut rincer les substrats à l'eau distillée après chaque étape pour éviter la contamination rapide par les solutions de nettoyage.

A la fin, les substrats sont séchés à l'aide d'un papier optique.

C. CONDITIONS DE L'EXPERIENCE

Nos substrats sont déposés sur le porte-substrats, puis on déclenche le pompage primaire puis secondaire jusqu'à atteindre une pression dans l'enceinte de l'ordre de 10^{-5} mbar. On procède ensuite au dégazage de la chambre pour éliminer toute autre source de contamination. Ensuite, on injecte les gaz (argon et oxygène) qui vont provoquer une augmentation de la pression à environ 0,2 mbar, puis on polarise la cible négativement en utilisant un générateur de tension (pour attirer les ions d'argon qui vont la pulvériser) et on attend la stabilisation de la pression totale. Une fois ces conditions réalisées, on applique un courant suffisant (600 mA) avec la source (HP 6291 A) pour l'amorçage du plasma et le dépôt commence sur des substrats maintenus à $T_s = 100^\circ\text{C}$. Quand le dépôt est terminé, on soumet les échantillons à un recuit à $T = 300^\circ\text{C}$ pendant 1 heure sous vide, pour assurer l'homogénéité du dépôt et une amélioration de ses propriétés.

REFERENCES

- [1]. D. Guendouz, Mémoire de Master 2 de Physique, USTHB (2017).
- [2]. L. Sagalowicz et G.R. Fox, J. Mater. Res. 14, 1876(1999).
- [3]. W.H. Brattain et J. Bardeen, Bell System Techn. J. 32, 1(1953)

CHAPITRE 4 : RESULTATS & DISCUSSION

4.1. PROPRIETES STRUCTURALES

Nous rapportons sur la Figure 4.1 le spectre de diffraction de rayons X d'une couche de ZnO déposée sur verre à 100°C. On relève à partir de ce diagramme, la présence de trois pics principaux identifiés comme : (100), (200) et (101) de la structure Wurtzite sur quatre des cinq échantillons, avec une importance relative du pic (002) ou (200). Cependant, ces pics, s'ils existent, ne sont pas intenses concernant l'échantillon *Eo.5* correspondant au débit 0,5 sccm. Ces indications suggèrent que les couches ZnO correspondantes sont de nature polycristalline et de structure hexagonale Wurtzite, avec une croissance préférentielle des grains suivant l'axe *c*.

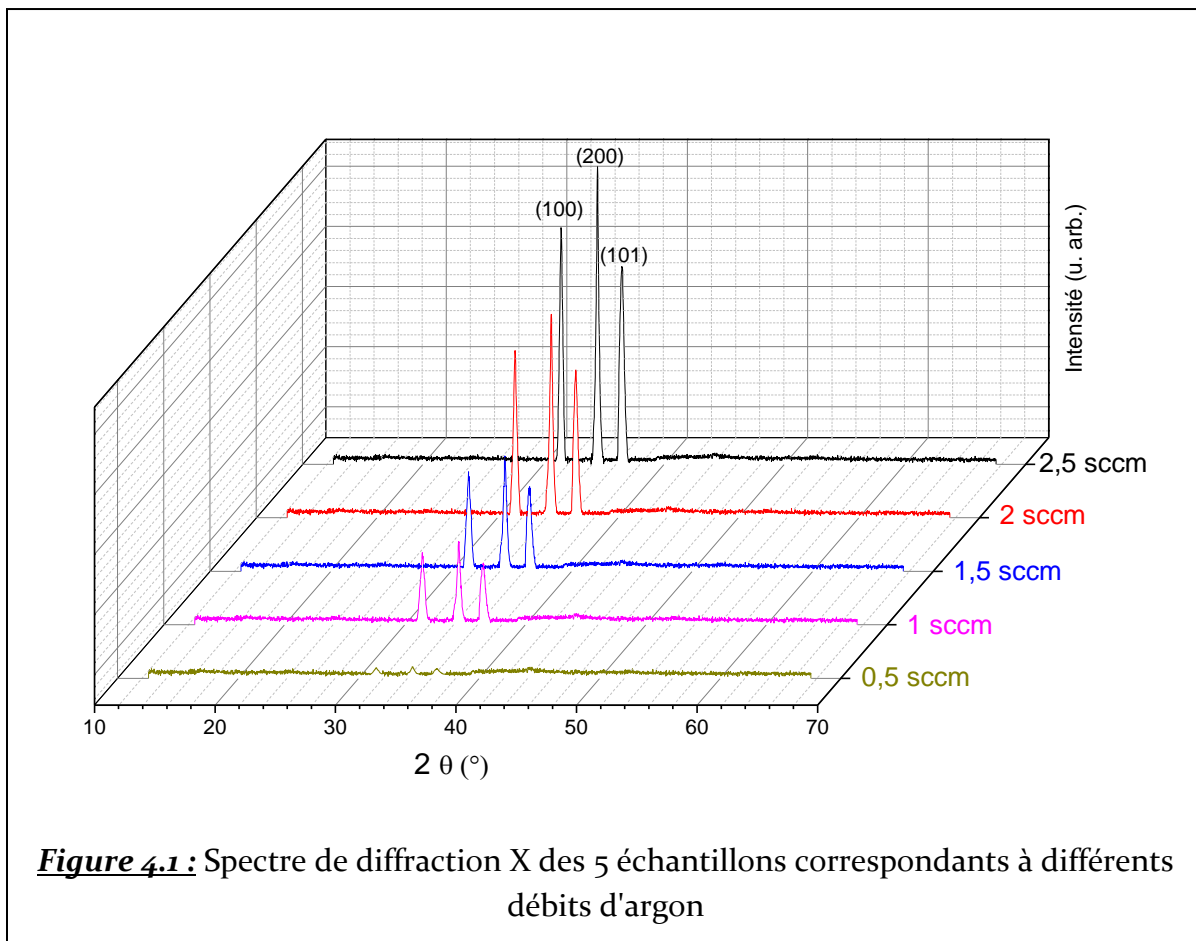


Figure 4.1 : Spectre de diffraction X des 5 échantillons correspondants à différents débits d'argon

Concernant la couche *Eo.5*, il semble que le débit correspondant (0,5 sccm) ne soit pas suffisant pour assurer un rapport $[Zn]/[O]$ important et donc une stœchiométrie acceptable. La structure de cette couche n'est certainement pas caractérisée par une bonne

cristallinité, mais plutôt par un désordre local du la présence de grains de faibles dimensions et de différentes orientations. Ceci est confirmé par les données du Tableau 4.1.

Rappelons que la croissance de la couche ZnO suivant la direction cristallographique de l'axe c de la structure Wurtzite est favorisée parce que les plans (002) correspondants sont caractérisée par une faible énergie de surface et donc une plus grande stabilité.

<i>Débit Ar (sccm)</i>	<i>Nom de l'éch.</i>	<i>(hkl)</i>	<i>2θ (°)</i>	<i>β(°)</i>	<i>D(nm)</i>	<i>Paramètres de maille (Å°)</i>
2,5	E2.5	100	31,45	0,31	25	a = 3,24 c = 5,22
		002	34,47	0,31		
		101	36,50	0,41		
2,0	E2.0	100	31,47	0,39	20	a = 3,24 c = 5,21
		002	34,46	0,35		
		101	36,50	0,42		
1,5	E1.5	100	31,45	0,44	18	a = 3,23 c = 5,20
		002	34,46	0,40		
		101	36,49	0,46		
1,0	E1.0	100	31,45	0,60	15	a = 3,23 c = 5,20
		002	34,47	0,42		
		101	36,50	0,49		
0,5	E0.5	100	31,46	0,45	10	a = 3,23 c = 5,19
		002	34,46	0,75		
		101	36,51	0,75		

Tableau 4.1 : Paramètres relatifs aux cinq échantillons étudiés déduits des spectres DRX de la figure 4.1.

Dans le Tableau 4.1, β désigne la largeur à mi-hauteur (*FWHM*) des pics *DRX*, et D la taille moyenne des grains déduite à partir de la formule de Scherrer (Chap. 3, §3.2.1), en utilisant le pic (002).

La position du pic (002) est pour tous les échantillons proches de $2\theta = 34,5^\circ$, valeur généralement admise pour la structure Wurtzite de *ZnO*. L'intensité de ce pic, qui renseigne sur le degré de cristallinité, devient de plus en plus importante à mesure que le débit *Ar* augmente. De plus, le pic (002) devient plus fin quand le débit augmente ; ceci est prouvé par l'évolution de la largeur à mi-hauteur qui passe de $0,75^\circ$ pour le plus faible débit (0,5 *sccm*) à $0,31^\circ$ pour le débit le plus grand (2,5 *sccm*), soit une diminution de 58%. De ce fait, l'échantillon *E2.5* aurait une "meilleure cristallinité" par rapport aux quatre autres, en raison certainement d'une meilleure amélioration de sa stœchiométrie.

On constate que la taille des grains augmente également avec le débit *Ar* ; cette taille est multipliée par un facteur de 2,5 lorsque le débit passe de 0,5 *sccm* à 2,5 *sccm*. Ce qui confirme le caractère plus cristallin de l'échantillon *E2.5*. Néanmoins ces valeurs de D restent relativement faibles par rapport à celles de couches élaborées dans des conditions comparables [1, 2], où des tailles variables entre 30 et 60 nm sont rapportées.

2. PROPRIETES OPTIQUES

Nous avons représenté sur la Figure 4.2 les spectres de transmission optique des cinq couches (à savoir *E0.5*, *E1.0*, *E1.5*, *E2.0* et *E2.5*) dans le domaine s'étalant de l'ultraviolet jusqu'au proche infrarouge. Ces spectres représentent en fait la transmittance² $T(\lambda)$ en fonction de la longueur d'onde entre 300 nm et 2600 nm. Elles montrent clairement que les couches *ZnO* correspondantes présentent une assez bonne transparence (autour de 80%), notamment dans le domaine des longueurs d'onde visibles (380 nm - 780 nm). Tous les fronts d'absorption de ces couches sont situés dans l'UV (entre ~300 et 370 nm) ; on

² L'absorption d'un rayonnement de longueur d'onde λ par un matériau d'épaisseur d traversé par un rayonnement est caractérisée par la donnée de l'absorbance du matériau définie par $A(\lambda) = \log_{10}[I_0(\lambda)/I_d(\lambda)]$, où $I_0(\lambda)$ est l'intensité du rayonnement incident ($x = 0$) et $I_d(\lambda)$ l'intensité à la sortie ($x = d$). La transmittance $T(\lambda)$ à λ est définie par $T(\lambda) = I_d(\lambda)/I_0(\lambda)$; c'est-à-dire que : $A(\lambda) = -\log_{10}[T(\lambda)]$.

constate une légère augmentation de la longueur d'onde du front d'absorption dans l'UV, à mesure que le débit d'argon augmente (voir Tableau 4.2).

Par ailleurs, on remarque que seuls les échantillons *E2.0* et *E2.5* présentent des franges d'interférences (même si elles ne sont pas nombreuses et intenses) qui peuvent être le signe d'une meilleure homogénéité et uniformité de ces couches en relation avec leurs épaisseurs plus grandes (voir Tableau 4.2) par rapport aux trois autres.

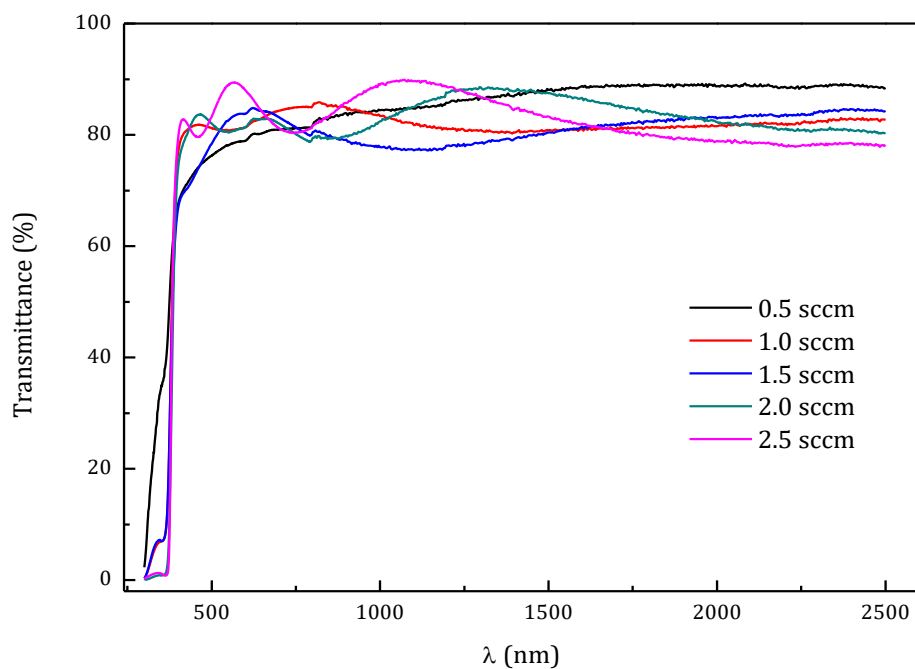


Figure 4.2 : Représentation de la transmittance des échantillons *E0.5*, *E1.0*, *E1.5*, *E2.0* et *E2.5*

A titre illustratif, nous avons calculé la valeur moyenne de la transmittance pour chacun des échantillons analysés dans le domaine spectral visible (Tableau 4.2). Ces derniers résultats montrent que la valeur moyenne de la transmittance dans le domaine visible est comprise entre 77% et 83% lorsque le débit varie de 0,5 sccm à 2,5 sccm, ce qui représente quand même des valeurs élevées de la transparence de nos couches.

Sur la Figure 4.3, nous avons pu déterminer le gap optique à partir de la partie linéaire des courbes $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$, après calcul des coefficients d'absorption sur la base

des épaisseurs du Tableau 4.2 obtenues par ellipsométrie (voir chapitre 3, §3.2.2. pour plus de détails).

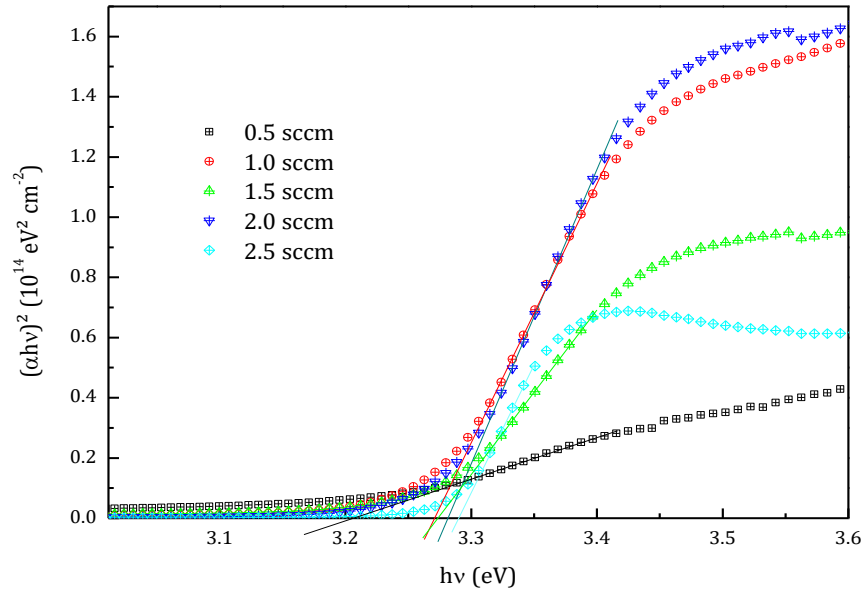


Figure 4.3 : Représentation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie hv du spectre EM. L'énergie du gap optique E_g est déduite par extrapolation linéaire dans le domaine des faibles hv

<i>Echantillon</i>	E0.5	E1.0	E1.5	E2.0	E2.5
λ_{abs} (nm)	300	310	310	365	370
$T_{moy}(\lambda)$ (%)	77	81	79	80	83
E_g (eV)	3,22	3,28	3,27	3,28	3,28
<i>Epaisseur</i> (nm)	61	77	97	134	200

Tableau 4.2 : Valeur de la longueur d'onde du front d'absorption (λ_{abs}), valeur moyenne de la transmittance (T_{moy}) dans le domaine visible ($380\text{ nm} \leq \lambda \leq 780\text{ nm}$), valeur du gap optique E_g et épaisseur des 5 échantillons

En réalité, la valeur faible du gap optique de l'échantillon E0.5 (ou 0,5 sccm), est certainement révélateur d'un matériau peu cristallisé dans la structure Wurtzite comme le montre d'ailleurs le spectre DRX correspondant (Figure 4.1).

Les valeurs de E_g déduites à partir de l'exploitation des courbes de la Figure 4.3; sont consignés dans le Tableau 4.2.

Ces valeurs de E_g sont très proches de celles rapportées pour des couches préparées par pulvérisation cathodique DC [3]. Néanmoins, on remarque que la valeur du gap optique n'est pas affectée par la variation du débit d'argon, puisqu'elle reste pratiquement constante autour de 3,28 eV.

4.3. PROPRIETES ELECTRIQUES DES COUCHES DE ZnO

Dans un semi-conducteur, la conductivité s'écrit en général $\sigma = ne\mu_n + pe\mu_p$, où n et p sont respectivement les concentrations des électrons et des trous ; μ_n et μ_p les mobilités de ces deux types de porteurs. Dans le cas de ZnO qui est, dans notre cas, un matériau polycristallin de type n , la conductivité coplanaire s'écrit simplement $\sigma \approx ne\mu_n$. Cette conductivité dépend donc de la mobilité μ_n des électrons et de leur concentration n .

La mobilité électronique dépend de plusieurs mécanismes de diffusion aux joints de grains et sur les différents autres types de défauts (impuretés ionisées, dislocations, etc.) [1]. Plus ces phénomènes de diffusion sont importants, et plus la mobilité est faible.

Les joints de grains représentent des barrières de potentiel que les électrons doivent surmonter pour se déplacer. Plus la densité de joints de grains est grande, plus les électrons sont ralentis et plus la mobilité va être faible. Il est donc important de connaître la taille des grains (à l'aide de la DRX par exemple) et sa corrélation avec les mobilités déterminées expérimentalement (par effet Hall par exemple).

On comprend alors que la mobilité électronique va être activée thermiquement lors du franchissement des joints de grains ; ce qui implique que la conductivité (coplanaire) va aussi l'être, sous la forme : $\sigma = \sigma_0 e^{(-E_a/kT)}$. La résistivité a pour expression : $\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{ne\mu_n}$.

L'énergie d'activation thermique E_a est en fait une combinaison des énergies d'activation de la densité n des porteurs de charge, et de leur mobilité μ_n . Dans le cas où la diffusion des porteurs de charge par les joints peut être négligée, cette énergie s'identifie à la

différence ($E_c - E_F$). Pour une valeur fixée de la tension de polarisation V_a , la pente de la courbe $\text{Log}(\sigma) = f(1000/T)$ permet le calcul de E_a .

Les mesures de conductivité $\sigma = f(T)$ à l'obscurité ont été réalisées entre $T_1 = 22^\circ\text{C}$ et $T_2 = 120^\circ\text{C}$, sur des couches de ZnO déposées sur des substrats de verre Corning et pour différents débits d'argon (le gaz pulvérisateur) : 0,5 sccm; 1,0 sccm; 1,5 sccm; 2,0 sccm et 2,5 sccm³. Les résultats de ces mesures sont représentés sur la Figure 4.4(a), où sont portées les différentes courbes $\text{Log}(\sigma) = f(1000/T)$.

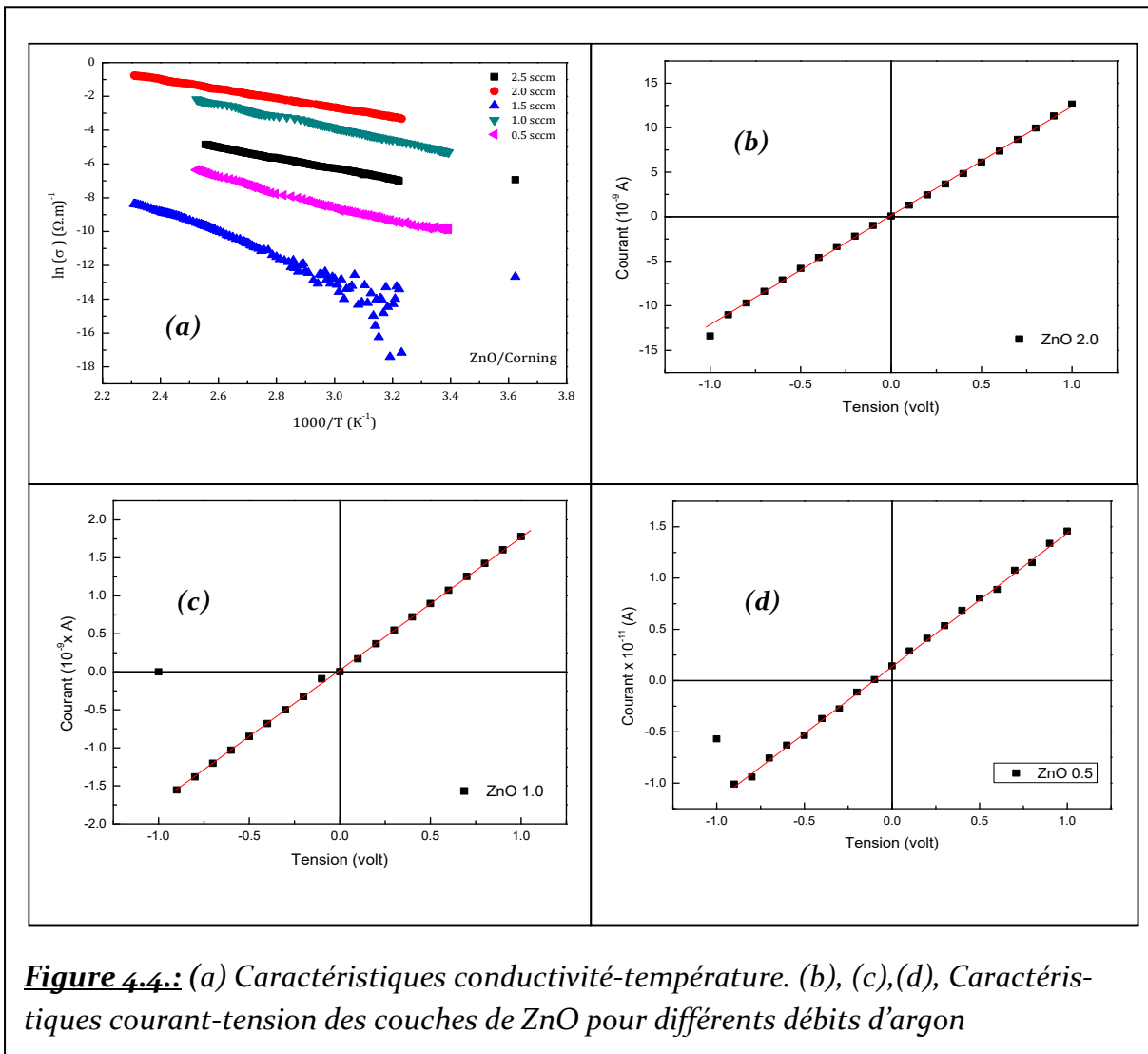


Figure 4.4.: (a) Caractéristiques conductivité-température. (b), (c), (d), Caractéristiques courant-tension des couches de ZnO pour différents débits d'argon

³ [sccm] est une unité physique, abréviation de "Standard Cubic Centimeter per Minute". 1 sccm est la quantité d'un gaz circulant dans les conditions atmosphériques normales soit à une température de 0°C et une pression de 1 atm. Ainsi, 1 sccm (Ar) $\approx 0,03 \text{ mg/s}$ ou $\sim 4,48 \times 10^{17}$ atomes Ar/s.

Les Figures 4.4(b), (c) et (d) représentent les caractéristiques courant-tension (I - V) à l'ambiante et à l'obscurité pour trois débits différents d'argon. Ces courbes permettent la détermination de la résistivité des couches de ZnO d'après la loi d'Ohm, connaissant les dimensions géométriques des couches, dont les épaisseurs qui ont été déterminées par ellipsométrie (voir § 4.2 sur les propriétés optiques).

Les résultats déduits de ces courbes (énergie d'activation et résistivité) sont consignés dans le Tableau 4.3.

<i>Echantillon</i>	<i>Débit d'Ar(sccm)</i>	<i>E_a (eV)</i>	<i>ρ (Ω.m)</i>
E2.5	2,5	0,21	184,82
E2.0	2,0	0,24	54,67
E1.5	1,5	0,51	3,7 10 ⁶
E1.0	1,0	0,30	219,37
E0.5	0,5	0,39	1,47.10 ⁴

Tableau 4.3 : Les valeurs expérimentaux d'énergie d'activation de la conductivité et de la résistivité électriques des couches minces de ZnO

Ces résultats montrent que les couches déposées avec les débits intermédiaire (1,5 sccm) et le plus faible (0,5 sccm) ont les énergies d'activation les plus élevées.

Ceci peut signifier que le niveau de Fermi est loin du minimum de la bande de conduction (BC), et cela est confirmé par les valeurs des résistivités correspondantes. Par contre l'échantillon déposé à un débit de 2,0 sccm d'argon présente une résistivité assez faible.

L'évolution de la résistivité peut être corrélée avec celle de l'énergie d'activation. En effet, on remarque qu'aux valeurs de E_a relativement faibles ($\leq 0,30$ eV) correspondent des résistivités également relativement faibles (< 220 Ω.cm).

Quelles peuvent être les raisons d'une augmentation de la résistivité (c'est-à-dire d'une diminution de la conductivité électrique) dans un matériau polycristallin comme ZnO ?

La résistivité augmente si :

1. La concentration n des électrons diminue
2. et/ou leur mobilité diminue.

*** Dans ZnO, n peut diminuer :**

- à cause d'une diminution de la densité des atomes de zinc en position interstitielle ou une diminution des lacunes d'oxygène, c'est-à-dire une diminution de la densité de donneurs. Cette situation provoque un éloignement du niveau de Fermi du bas de la bande de conduction ou encore une augmentation de la distance énergétique ($E_c - E_F$) qui représente une énergie d'activation des porteurs ou encore une barrière de potentiel que les électrons doivent surmonter pour passer dans la bande de conduction. Ce phénomène va donc dépendre du rapport des concentrations $[Zn]/[O]$. Sachant que nos couches minces de ZnO sont préparées sous une pression d'oxygène constante et avec différents débits d'argon, ce rapport va certainement varier suivant la densité d'atomes Zn pulvérisés.

- à cause du piégeage éventuel des électrons par des états localisés dans le gap.

Il faut noter que dans le domaine de températures défini par $(E_c - E_d) < kT \ll E_g$ et qui comprend la température ambiante, la concentration des électrons est pratiquement égale à celle des donneurs : $n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{kT}\right) \approx N_d$ (c'est le régime d'épuisement des donneurs). E_c est l'énergie du bas de la BC; E_d est l'énergie des niveaux donneurs; E_g est l'énergie du gap; N_c est la densité équivalente d'états dans la BC; N_d est la densité des donneurs.

*** Variation de la mobilité :**

La mobilité μ est liée au libre parcours moyen λ des électrons et elle représente un facteur déterminant pour la conduction électrique d'un matériau notamment polycristallin comme ZnO. En effet, plus μ est élevée, plus la conductivité électrique est élevée. La mobilité est influencée par la diffusion (*scattering*) des porteurs de charge dans le matériau. Plus

les couches minces sont texturées (c'est-à-dire que les cristallites sont orientées préférentiellement suivant la direction (002) perpendiculairement à la couche) et la taille des cristallites grande, moins importante sera cette diffusion des électrons, donc plus le libre parcours moyen augmentera, et par conséquent plus μ sera élevée.

La diffusion des porteurs de charge est due principalement à trois facteurs :

- La présence de défauts de structure dans le réseau de ZnO et d'impuretés ionisées ou neutres. Si la densité de ces défauts/impuretés augmente, le nombre de collisions électron-défaut/impureté augmente naturellement, ce qui conduit à une dispersion (diffusion) des électrons.
- La présence de joints de grains qui sont des zones de discontinuité et renferment aussi une très grande densité de défauts cristallins et d'impuretés ; ils représentent des barrières de potentiel que les électrons doivent surmonter, et sur lesquelles ces derniers sont réfléchis ou transmis. La probabilité de réflexion d'un électron est décrite par un coefficient R dit *coefficient de réflexion aux joints de grains*.

Si le coefficient de réflexion R traduit la probabilité de réflexion aux joints de grains, $(1-R)$ traduit la probabilité de transmission des électrons à travers la barrière de potentiel de hauteur qV_b associée à ces joints de grains.

- La présence de phonons optiques ou acoustiques : les diverses vibrations du réseau atomique de ZnO peuvent provoquer la diffusion des électrons et diminuer leur mobilité.

En général, la diffusion des électrons par les impuretés et les joints de grains sont des facteurs importants qui influencent la mobilité des électrons. K. Ellmer [4] a montré qu'il existe une limite supérieure de la mobilité $\mu_{lim} \approx 60 \text{ cm}^2/Vs$ pour des couches polycristallines de ZnO .

La mobilité des porteurs de charges a pour expression $\mu = \mu_0 e^{(-qV_b/kT)}$, où μ_0 est la mobilité dans le volume du grain [5]. Si l'énergie d'activation E_a de la conductivité est grande, qV_b l'est aussi et la mobilité sera faible, et inversement. On voit bien qu'on peut assimiler $(1 - R)$ et $e^{(-qV_b/kT)}$ qui représente une probabilité de franchir la barrière qV_b .

Plus qV_b est grande (et donc plus l'énergie d'activation globale E_a est grande), plus la mobilité est faible → la conductivité de la couche est faible → sa résistivité est élevée.

Sur cette base, on peut interpréter les résultats expérimentaux du Tableau 4.3.

Les valeurs élevées de la résistivité peuvent donc être reliées à une faible densité n d'électrons et/ou une faible mobilité μ des porteurs :

- Si n est faible cela peut être dû à une densité des donneurs N_d faible ;
- Une mobilité μ faible signifie que les grains sont de petite taille (densité de joints de grains élevée) et probabilité de passage des porteurs de charge à travers la barrière de potentiel faible dans le domaine de températures considéré.
- Enfin une troisième raison expliquant des valeurs élevées de la résistivité est d'ordre technique : on sait que la méthode de mesure des deux pointes peut être beaucoup moins précise que la méthode des quatre pointes à cause des résistances séries R_s (éventuellement élevées) dues aux contacts et qui s'ajoutent à la résistance réelle $R_{éch}$ de la couche. La résistance (donc la résistivité) de la couche est surestimée.

Sur des couches ZnO préparées par pulvérisation cathodique, L. Chabane [1] a montré que leur résistivité diminuait sensiblement lorsque le rapport des pressions d'argon et d'oxygène P_{Ar}/P_{O_2} augmentait. L'auteur associe cette évolution de ρ au fait qu'à forte pression d'Ar, le nombre d'atomes Zn pulvérisés est importante et donc la densité électronique n augmente en raison de l'augmentation d'atomes Zn interstitiels

4.4. PROPRIETES ELECTRIQUES DES HETEROSTRUCTURES n-ZnO/p-Si

4.4.1. CARACTERISTIQUES COURANT-TENSION

Le transport dans les hétérostructures $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$ dépend de la présence des défauts, en particulier, les lacunes d'oxygène, le zinc interstitiel, les impuretés ainsi que les défauts à l'interface (dislocations) introduits par le paramètre de maille des deux matériaux qui est relativement important : il est de l'ordre de 40% entre ZnO et Si(100). Tous ces défauts influent sur la conductivité électrique de ces dispositifs.

De manière générale, le comportement du courant à l'obscurité d'une hétérojonction conditionne ses performances. Ce courant est régi par des mécanismes physiques de conduction qu'il s'agira de déterminer en fonction de la tension V_a appliquée et de la température T . Pour cela, nous avons effectué des mesures de courant en fonction de V_a et à différentes températures en configuration sandwich.

Les mesures de courant-tension (I - V) de l'hétérojonction nous permettent d'avoir accès aux paramètres caractéristiques d'une jonction tel que : le facteur d'idéalité (n), le courant de saturation (I_s), le facteur de redressement (η) ainsi que la tension seuil (V_s). Par ailleurs, les caractéristiques (I - V - T) permettent la détermination des barrières de potentiel, des énergies d'activation thermique et nous informent sur la nature des mécanismes de transport de courant.

Les caractéristiques (I - V) et (I - V - T) des 5 mêmes échantillons (dont nous avons gardé les mêmes noms : E0.5 à E2.5), où le paramètre variable est le débit d'argon durant le dépôt, ont été étudiées.

La Figure 4.5 montre les caractéristiques (I - V), en direct et en inverse relevées sous vide secondaire, à température ambiante des hétérojonctions déposées à différents débits d'argon. On peut voir que certaines de ces caractéristiques présentent un bon redressement comparé aux résultats de la littérature pour ce type d'hétérojonctions [3].

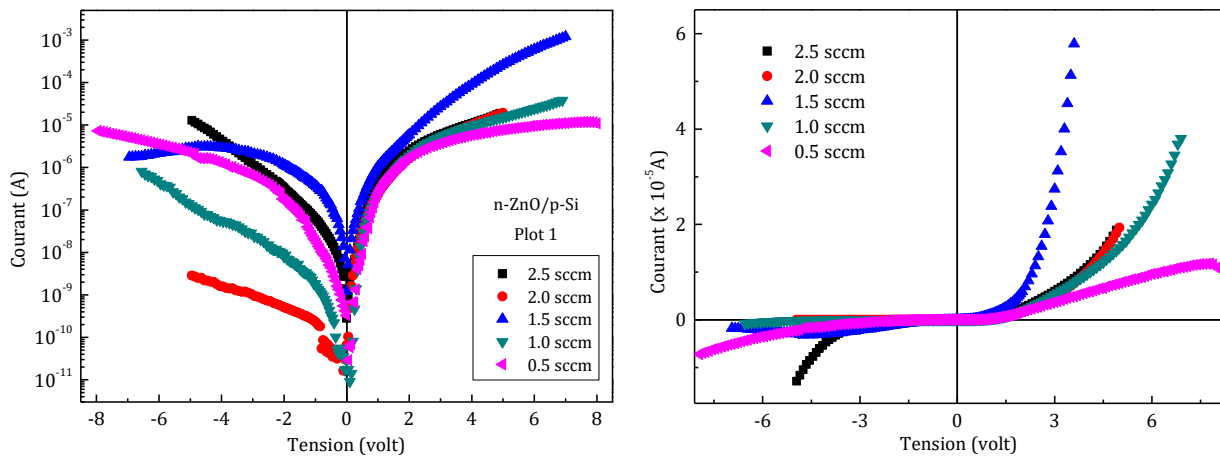


Figure 4.5. Caractéristiques courant-tension à l'échelle semi-logarithmique et linéaire des structures ZnO/Si à l'ambiante ($T = 22^\circ\text{C}$)

Pour plus de clarté, nous avons représenté individuellement les caractéristiques courant-tension à l'échelle linéaire et semi-logarithmique pour les différents débits d'argon. Ces courbes sont représentées sur les Figures 4.6 à 4.10.

A partir de ces courbes, nous avons pu déterminer les paramètres des hétérojonctions relatives, conformément au paragraphe 2.2.3 du chapitre 2. Ces résultats sont consignés dans le Tableau 4.4. Le facteur de redressement a été calculé à ± 5 V.

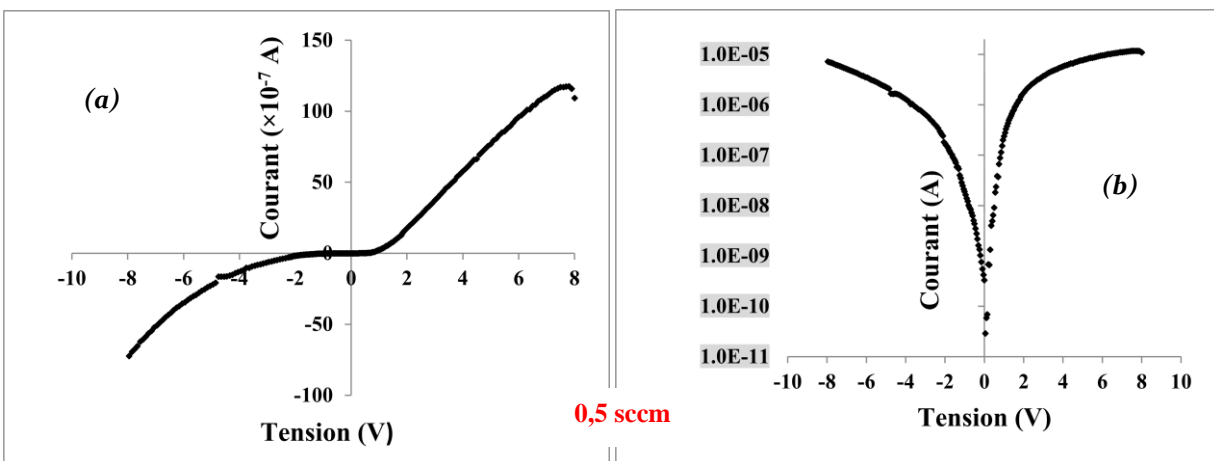


Figure 4.6 : Caractéristiques I-V de l'échantillon E0,5 correspondants au débit 0,5 sccm à l'ambiante. (a) échelle linéaire, (b) échelle semi-logarithmique

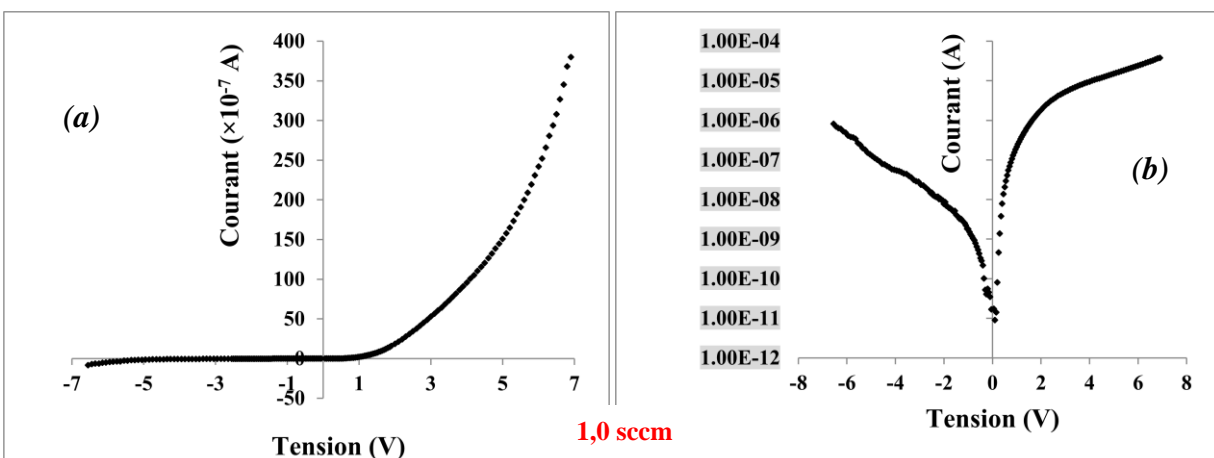


Figure 4.7 : Caractéristiques I-V de l'échantillon E1.0 correspondant au débit 1,0 sccm à l'ambiante. (a) échelle linéaire, (b) échelle semi-logarithmique

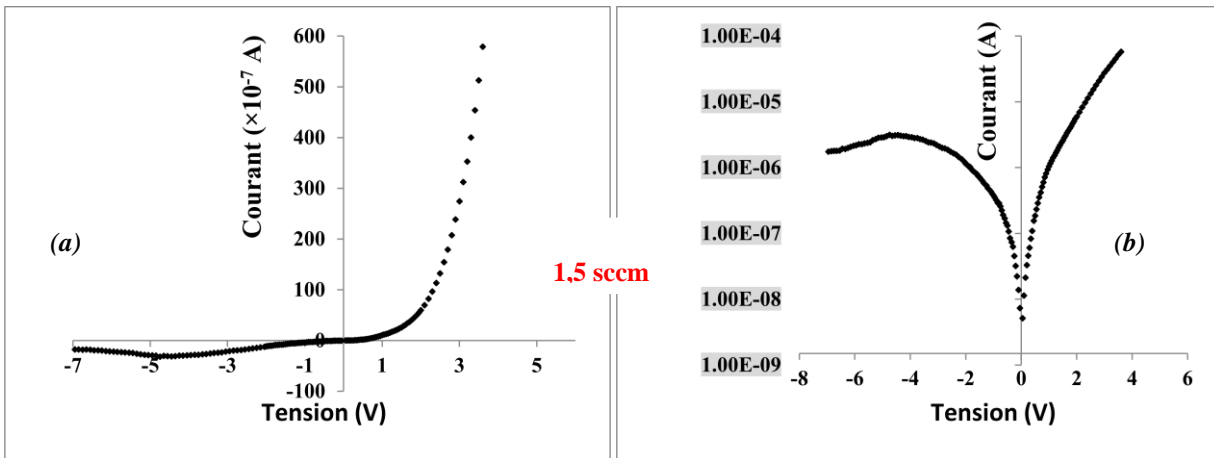


Figure 4.8 : Caractéristiques I-V de l'échantillon E1.5 correspondant au débit 1,5 sccm à l'ambiante. (a) échelle linéaire, (b) échelle semi-logarithmique

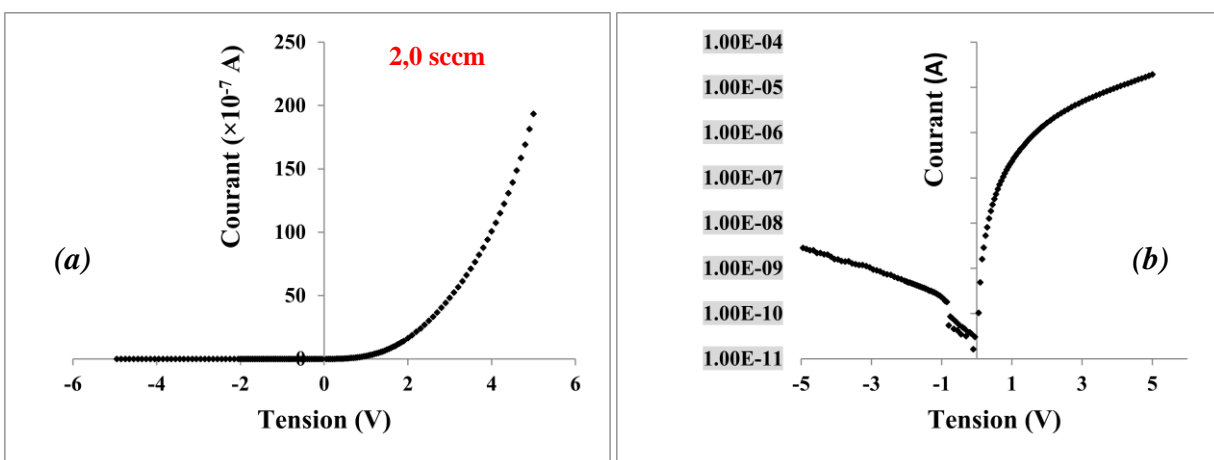


Figure 4.9 : Caractéristiques I-V de l'échantillon E2.0 correspondant au débit 2,0 sccm à l'ambiante. (a) échelle linéaire, (b) échelle semi-logarithmique

Commentaires des courbes :

1). Courbes correspondant au débit le plus faible (0,5 sccm)

- En polarisation directe, la caractéristique I - V n'a pas l'allure d'une exponentielle mais plutôt celle d'une résistance ohmique. La résistance série est dans ce cas relativement élevée (de l'ordre de $5 \times 10^5 \Omega$). Ceci est d'ailleurs confirmé par la faible valeur de la tension seuil (1,1 V) et du facteur de redressement.

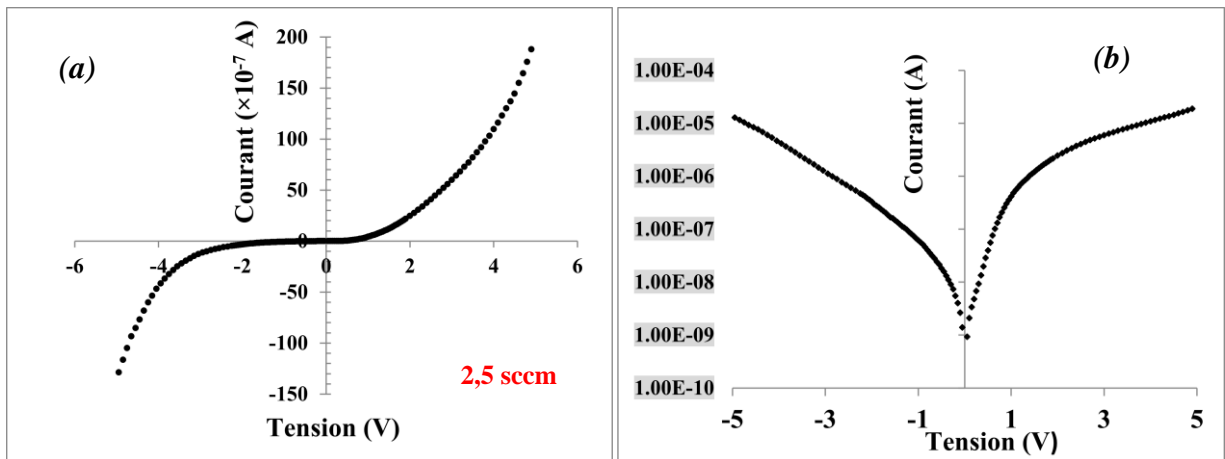


Figure 4.10: Caractéristiques I-V de l'échantillon E2.5 correspondant au débit 2,5 sccm à l'ambiante. (a) échelle linéaire, (b) échelle semi-logarithmique

<i>Echantillon</i>	<i>Débit (sccm)</i>	<i>Facteur d'idéalité n</i>	<i>Facteur de re- dressement η</i>	<i>Tension seuil V_s (Volts)</i>	<i>Courant de saturation I_s (A)</i>
E2.5	2.5	4	1.5	2.7	$1.2 \cdot 10^{-9}$
E2.0	2.0	4	$7.7 \cdot 10^3$	3.0	$8.5 \cdot 10^{-10}$
E1.5	1.5	4.7	88	2.4	$8.7 \cdot 10^{-9}$
E1.0	1.0	3.9	123	4.2	$4.2 \cdot 10^{-10}$
E0.5	0.5	4.8	4	1.1	$5.6 \cdot 10^{-10}$

Tableau 4.4 : Valeurs expérimentales des paramètres spécifiques des hétérojonctions $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$.

- En polarisation inverse, le courant de saturation est très faible ($5,6 \times 10^{-10}$ A) et la tension de claquage est également faible ($|V_c| \geq 2$ V). Par ailleurs, la caractéristique I-V à l'échelle semi-logarithmique est presque symétrique.

- Le facteur de redressement est relativement faible ($\eta = 4$) et le facteur d'idéalité de cette hétérojonction est le plus élevé parmi les autres ($n = 4,8$). Globalement, les caractéristiques électriques de l'hétérojonction élaborée sous un débit d'argon de 0,5 sccm sont assez médiocres.

2). Courbes correspondant au débit le plus élevé (2,5 sccm)

- En polarisation directe, la caractéristique I - V présente une résistance élevée ($R_s \approx 10^5 \Omega$), une tension seuil plus élevée que dans le premier cas (2,7 V).
- En polarisation inverse, le courant de saturation est faible ($\sim 10^{-9} A$) et $|V_c| \geq 2 V$
- Le facteur de redressement, tel que défini par rapport à $\pm 5 V$, est beaucoup plus faible ($\eta = 1,5$) et le facteur d'idéalité de cette hétérojonction est plus faible ($n = 4$). Avec de telles caractéristiques, cette hétérojonction n'est pas performante.

En comparant les caractéristiques de ces deux hétérojonctions, on peut, à priori, estimer que les débits d'argon à 0,5 sccm et 2,5 sccm ne permettent pas l'obtention de bonnes structures semi-conductrices.

3). Les trois autres échantillons (**E2.0**, **E1.5** et **E1.0**) présentent des caractéristiques plus intéressantes. Nous avons regroupé dans le Tableau 4.5 les paramètres spécifiques expérimentaux y compris la résistance série R_s pour les trois échantillons sélectionnés.

Echantillon	Débit (sccm)	Facteur d'idéalité apparent n	Facteur de redressement η	Tension seuil V_s (V)	Courant de saturation I_s (A)	R_s (Ω)
E2.0	2.0	4	$7.7 \cdot 10^3$	3.0	$8.5 \cdot 10^{-10}$	10^5
E1.5	1.5	4.7	88	2.4	$8.7 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \times 10^4$
E1.0	1.0	3.9	123	4.2	$4.2 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \times 10^5$

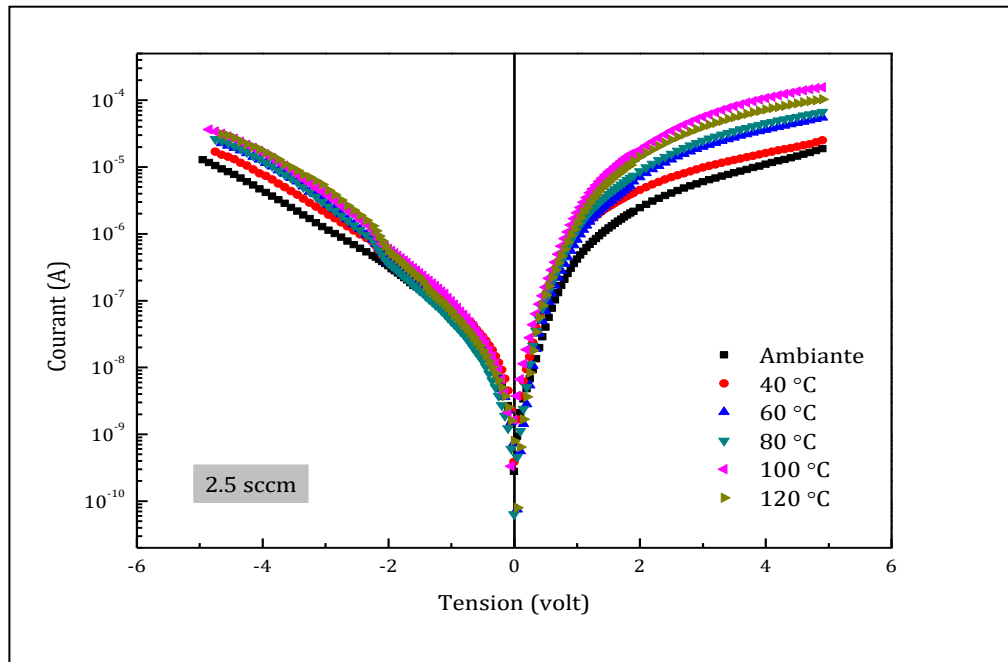
Tableau 4.5 : Valeurs expérimentales des paramètres spécifiques des hétérojonctions n -ZnO/ p -Si **E1.0**, **E1.5** et **E2.0**.

En conclusion :

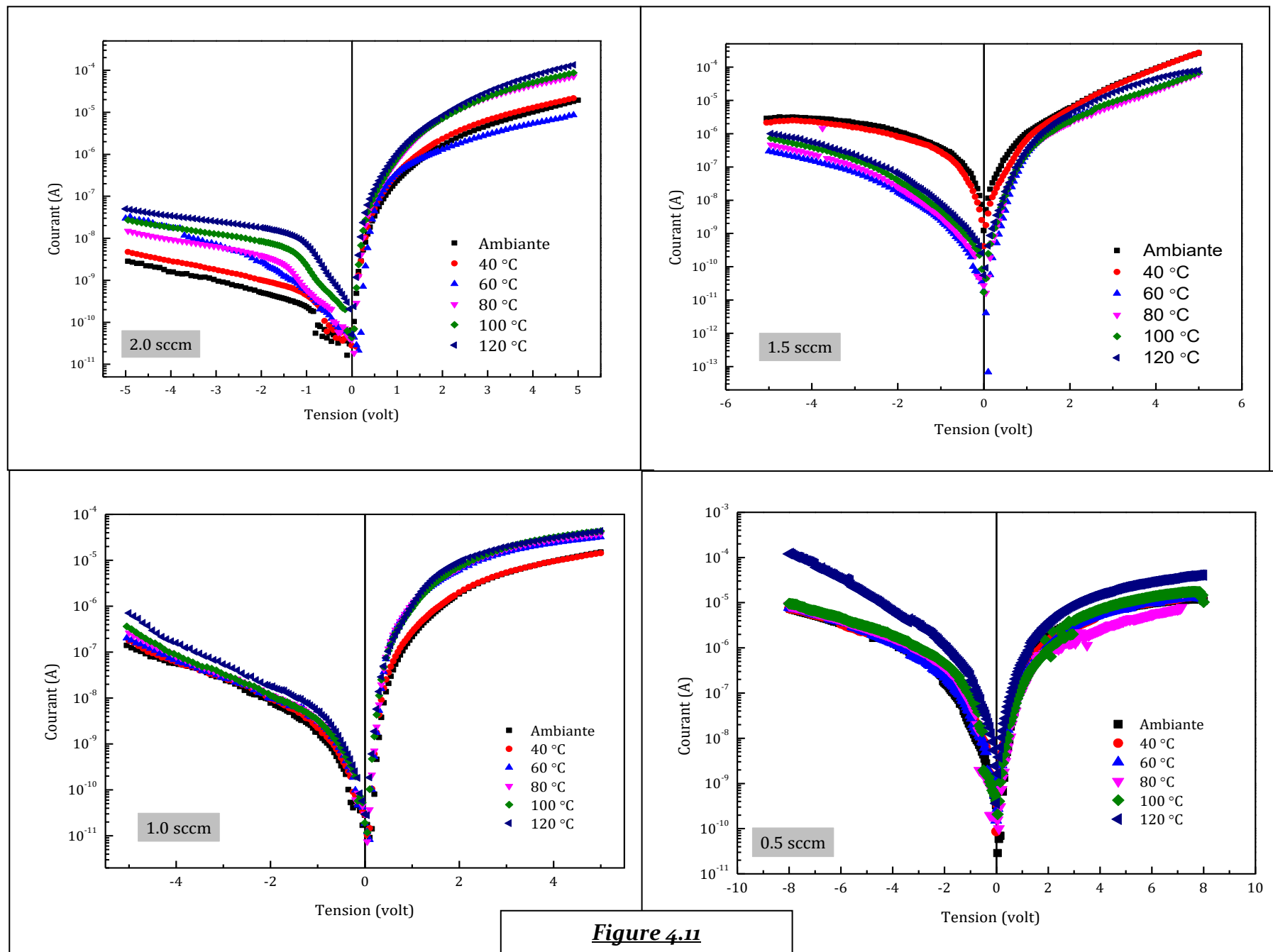
Parmi ces trois échantillons, les hétérojonctions **E2.0** et **E1.0** représentent un bon compromis sachant qu'elles ont des caractéristiques relativement meilleures et notamment

un bon facteur de redressement, un faible courant de saturation et une tension de claquage en inverse relativement élevée (non représentée sur les figures correspondantes). Cependant, les facteurs d'idéalité *apparents*⁴ supérieurs à 2 ($n \sim 4$), suggèrent que ces hétérojonctions (comme d'ailleurs toutes les autres) sont le siège de mécanismes de conduction complexes comprenant des effets tunnel alliés à des processus de recombinaison dans le gap, probablement à l'interface et/ou dans le volume. Ce sont les études des caractéristiques I - V en fonction de la température qui pourront apporter les réponses nécessaires.

Les caractéristiques de la Figure 4.11 montrent que chacun des cinq échantillons répond de façon différente à l'élévation de température. Cela se traduit par une variation des facteurs des paramètres de l'hétérojonction que sont le facteur d'idéalité n , le facteur de redressement η , le courant de saturation I_s et la résistance série R_s .



⁴ On verra en fait que le facteur d'idéalité varie suivant le domaine de polarisation considéré. Le calcul du facteur d'idéalité du Tableau ci-dessus tient de la caractéristique I - V altérée par la résistance série R_s assez importante.



Nous allons nous intéresser de plus près aux caractéristiques I - V - T des échantillons qui nous semblent les plus performants, à savoir ceux qui correspondent aux débits de 1,0 et 2,0 sccm, soient respectivement $E1.0$ et $E2.0$. Les Figures 4.12 et 4.13 donnent une représentation des caractéristiques de $E1.0$ et $E2.0$, à l'échelle linéaire et à l'échelle logarithmique, pour six températures différentes entre la température ambiante et 120°C.

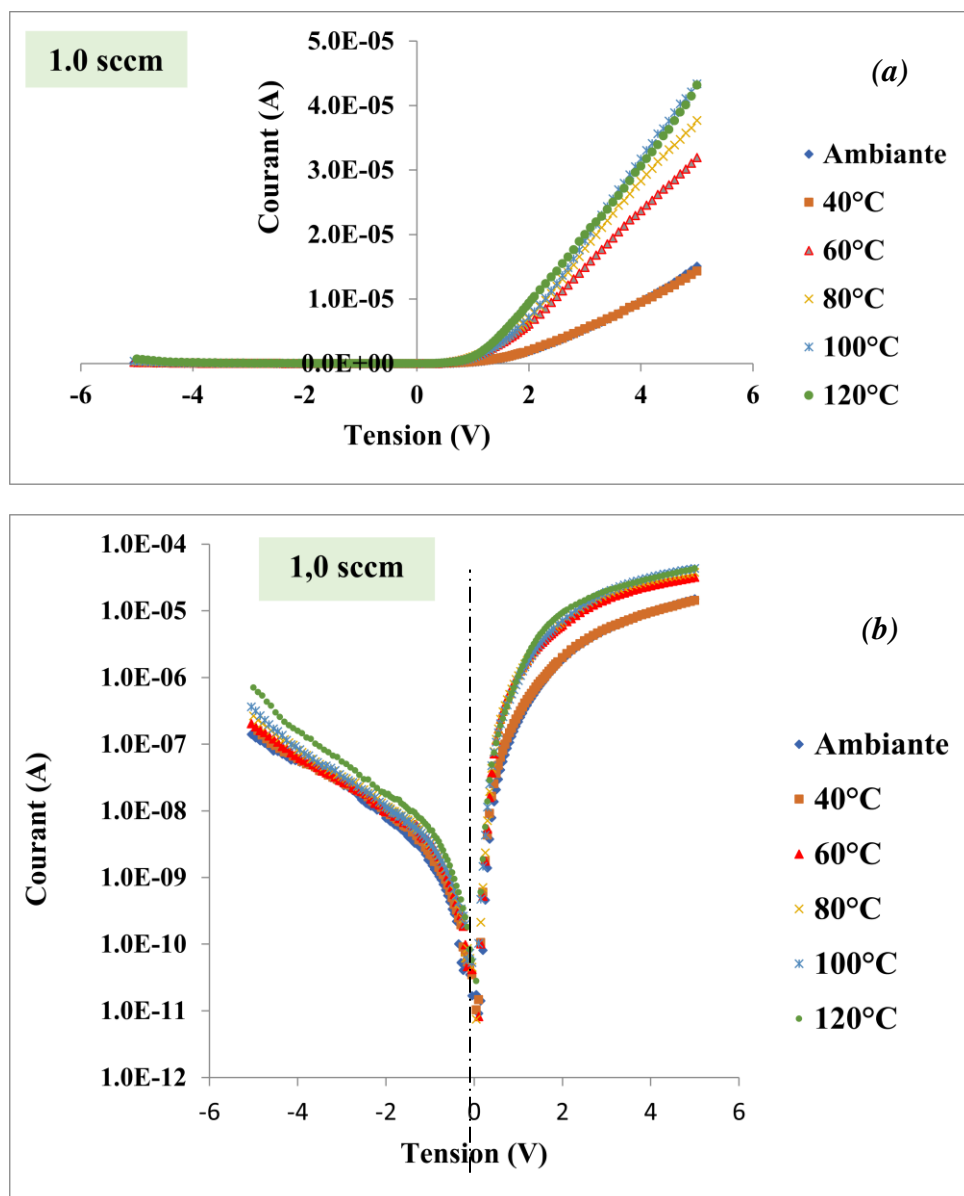
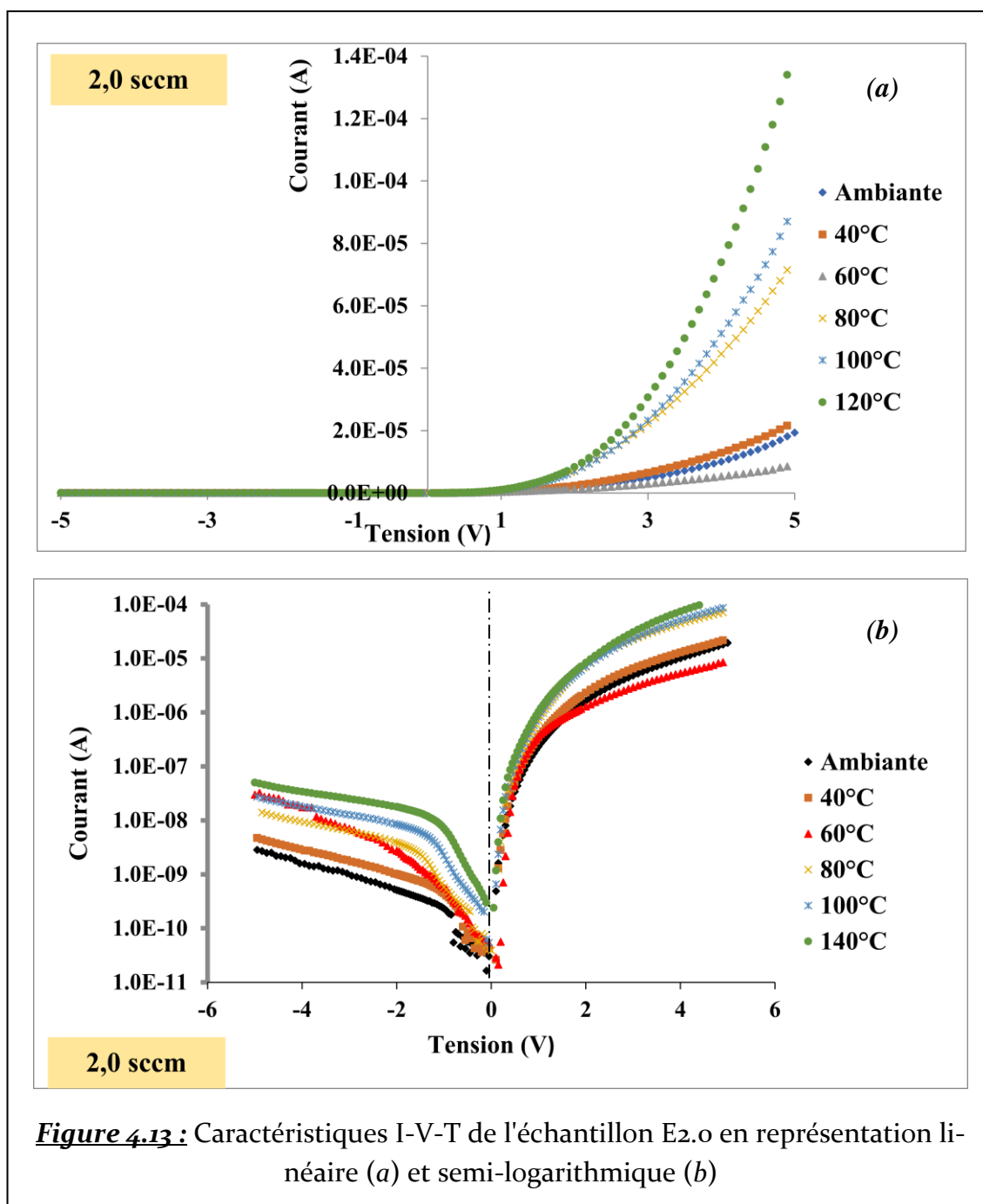


Figure 4.12 : Caractéristiques I - V - T de l'échantillon $E1.0$ en représentation linéaire (a) et semi-logarithmique (b)



La comparaison de ces caractéristiques permette de faire les remarques suivantes :

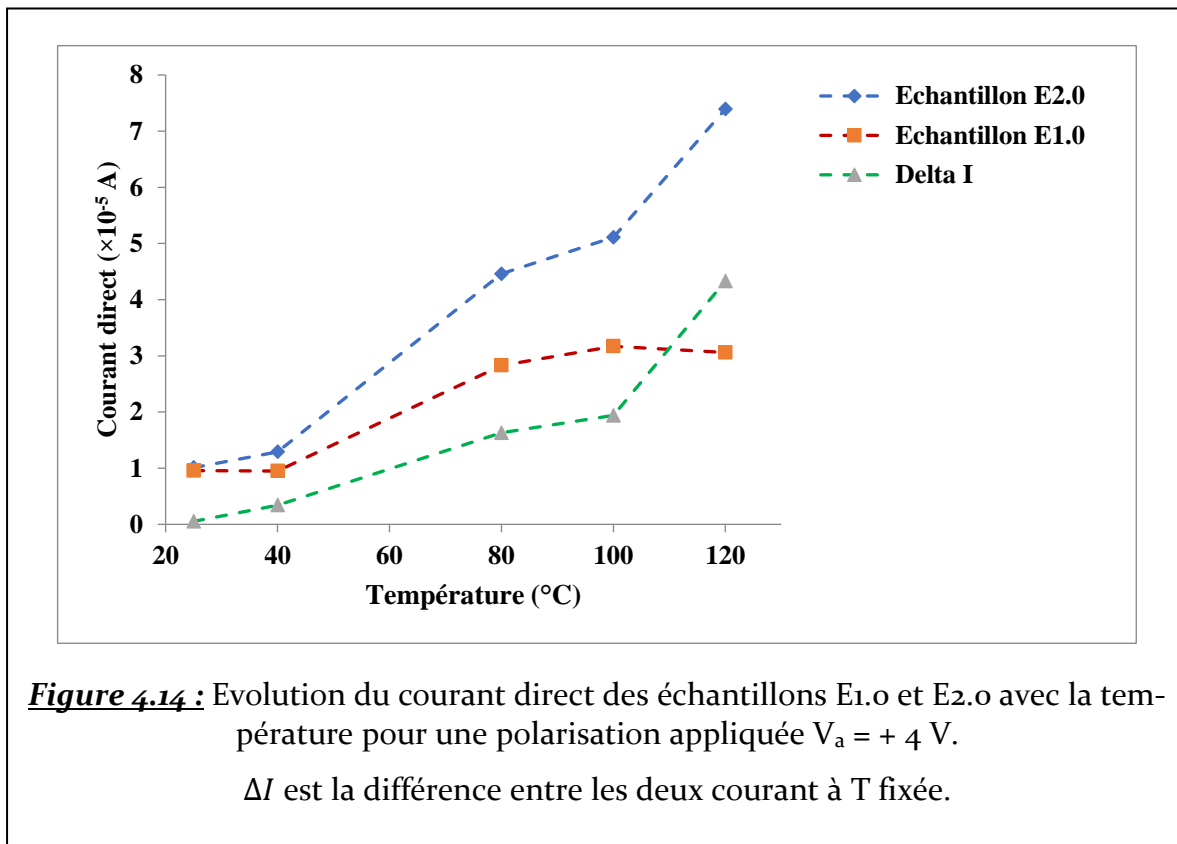
A. EN POLARISATION DIRECTE

Les Figures 4.12 et 4.13 montrent une augmentation du courant direct (à tension fixée) avec l'élévation de la température ; ceci est une indication que les processus de conduction sont thermiquement activés.

L'effet de l'augmentation de la température est plus perceptible sur les courbes de $E2.0$ que sur celles de $E1.0$. Nous allons examiner les différences essentielles entre les principaux paramètres de ces deux échantillons, en polarisation directe.

A.1. EVOLUTION DU COURANT DIRECT AVEC T

Pour une tension appliquée donnée, le courant direct augmente avec T (mise à part la courbe correspondant à 60°C). On peut par exemple tracer cette évolution du courant en fonction de T pour $V_a = +4 \text{ volts}$. Les résultats sont montrés sur la Figure 4.14.



Cette Figure montre une augmentation remarquable du courant direct de $E2.o$ avec la température.

Quant aux courbes relatives à $E1.o$, la température ne semble pas provoquer une augmentation remarquable du courant direct; en effet, on constate -par exemple- que quand T passe de l'ambiante à 40°C , les courants correspondants sont pratiquement égaux. Ensuite, lorsque la température passe à 60°C , le courant direct augmente et ne varie pratiquement plus pour les températures supérieures, c'est-à-dire pour 80°C , 100°C et 120°C . A l'inverse de $E1.o$ dont le courant direct augmente de façon continue pour $E2.o$.

Pour examiner de près les caractéristiques $I-V$ directes en fonction de T et éliminer les effets de la résistance série R_s , nous avons représenté, sur la figure 4.15 les courbes de $E1.o$, dans le domaine des faibles polarisations ($0\text{ V} < V_a < 1\text{ V}$), et celles relatives à $E2.o$ sur la Figure 4.16. On peut vérifier que dans ce domaine tensions de polarisation, la chute de tension introduite par R_s , soit $R_s I$, est faible devant V_a ; elle varie entre 10^{-6} V et 10^{-1} V , dans le cas de l'échantillon $E1.o$, et entre 10^{-5} V et 10^{-1} V pour $E2.o$.

Echantillon E1.o

On peut remarquer sur la figure 4.15 que ces caractéristiques gardent la même allure, indépendamment de la température : elles sont globalement décalées vers les domaines des plus fortes valeurs du courant, à mesure que T augmente.

On distingue deux régions définies par $V_a \leq 0,3\text{ V}$ et $0,3\text{ V} < V_a < 1\text{ V}$ et qui correspondent à des régimes de conduction électrique différents à travers la jonction.

- ✓ Pour $V_a \leq 0,3\text{ V}$, nous avons vérifié que les caractéristiques $I-V$ (en tracé semi-logarithmique) de $E1.o$ peuvent être considérées comme linéaires, avec la remarque qu'elles peuvent être affectées par des effets résistifs comme ceux de la résistance shunt R_{sh} .
- ✓ Dans la zone définie par $0,3\text{ V} < V_a < 1\text{ V}$, si les caractéristiques $\text{Log}(I) = f(V)$ ne peuvent pas être considérées de façon rigoureuse comme des droites; la pente β n'est pas réellement constante et varie entre $5,4\text{ V}^{-1}$ et $6,7\text{ V}^{-1}$.

Echantillon E2.o

La Figure 4.16 représente les caractéristiques I - V - T pour l'échantillon $E2.o$ dans le même domaine de polarisation, soit $0 \text{ volt} < V_a < 1 \text{ volt}$. Nous pouvons là également définir les mêmes domaines de polarisation : $V \leq 0,3 \text{ V}$ et $0,3 \text{ V} < V_a < 1 \text{ V}$.

- ✓ Pour $V_a \leq 0,3 \text{ V}$, les caractéristiques courant-tension ressemblent à celles de l'échantillon $E1.o$.
- ✓ Pour $0,3 \text{ V} < V_a < 1 \text{ V}$, les caractéristiques $\text{Log}(I) = f(V)$ sont quasiment des droites de pente β apparemment constante, donc indépendante de T (contrairement à $E1.o$). Cette pente vaut $\sim 4 \text{ V}^{-1}$.

En utilisant l'équation standard $I \approx I_0 e^{\beta V_a}$, on peut écrire cette équation pour les deux échantillons, dans les deux domaines de polarisation comme suit, pour les deux échantillons :

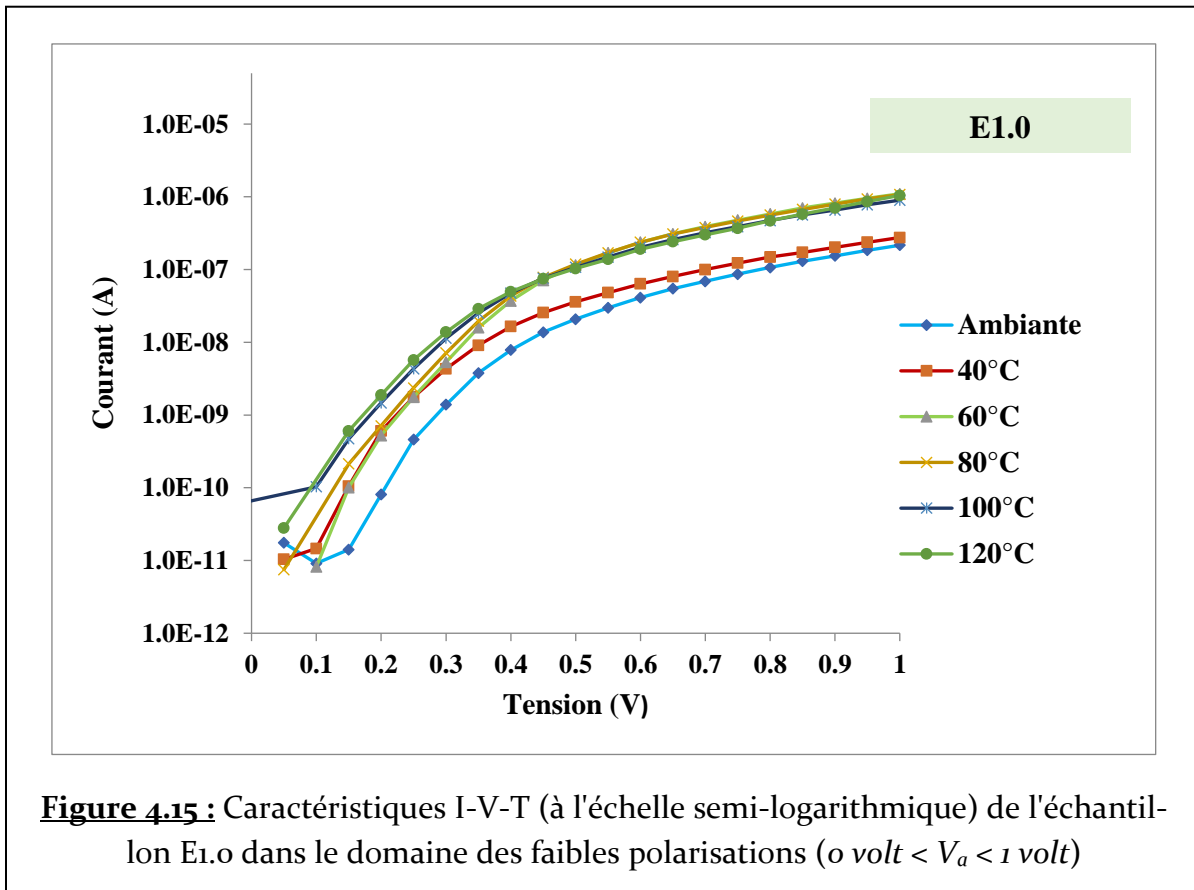


Figure 4.15 : Caractéristiques I-V-T (à l'échelle semi-logarithmique) de l'échantillon $E1.o$ dans le domaine des faibles polarisations ($0 \text{ volt} < V_a < 1 \text{ volt}$)

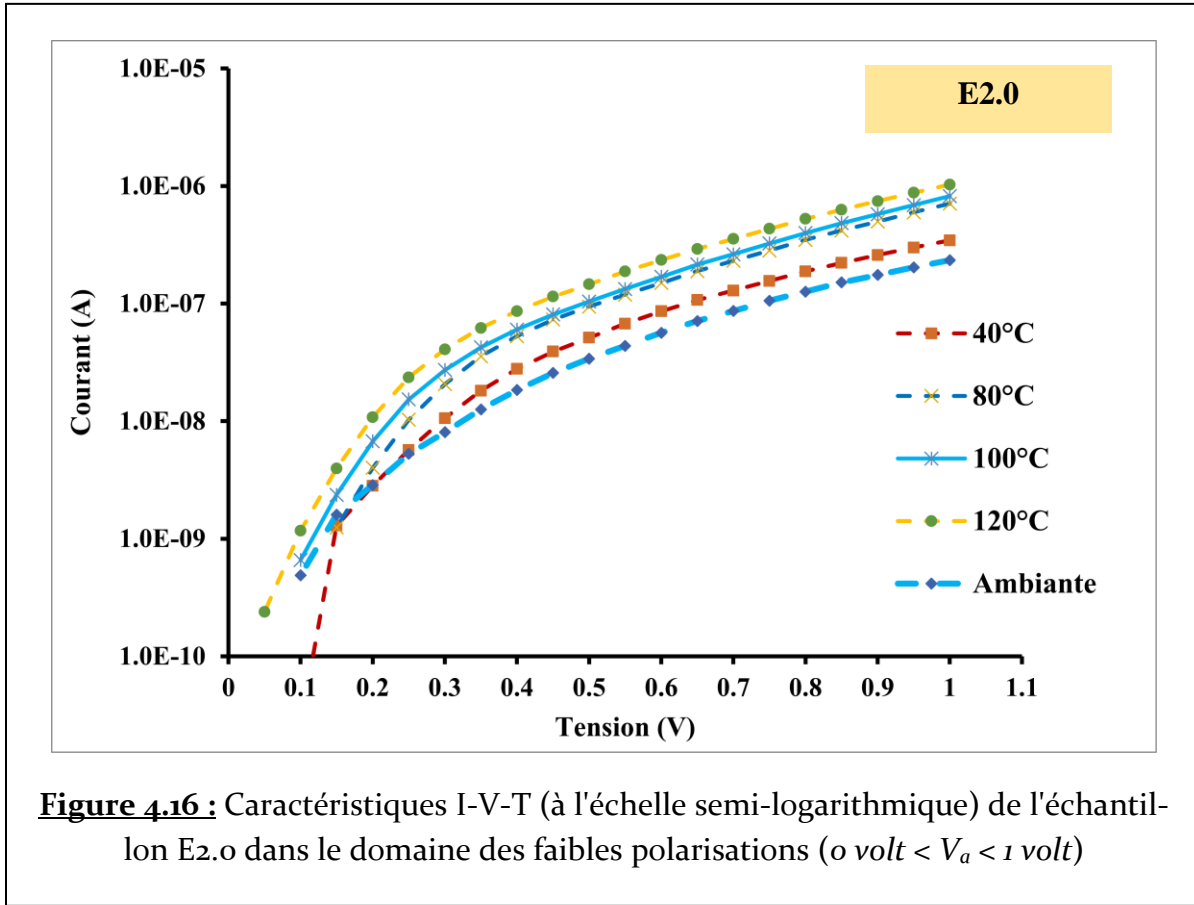


Figure 4.16 : Caractéristiques I-V-T (à l'échelle semi-logarithmique) de l'échantillon E2.0 dans le domaine des faibles polarisations ($0 \text{ volt} < V_a < 1 \text{ volt}$)

- $V_a \leq 0,3 \text{ V}$: $I = I_s e^{\beta(T)V_a}$ (I_s est le courant de saturation), avec $\beta(T) = \frac{q}{nkT}$.
- $0,3 \text{ V} < V_a < 1 \text{ V}$: $I = I_0 e^{\beta V_a}$ (I_0 est un facteur pré-exponentiel) et β est indépendante de T (sauf dans le cas E1.0).

Nous avons évalué l'évolution, en fonction de T , des paramètres caractéristiques (n , I_s , I_0 , ...) pour E1.0 et E2.0 dans les deux domaines de polarisation.

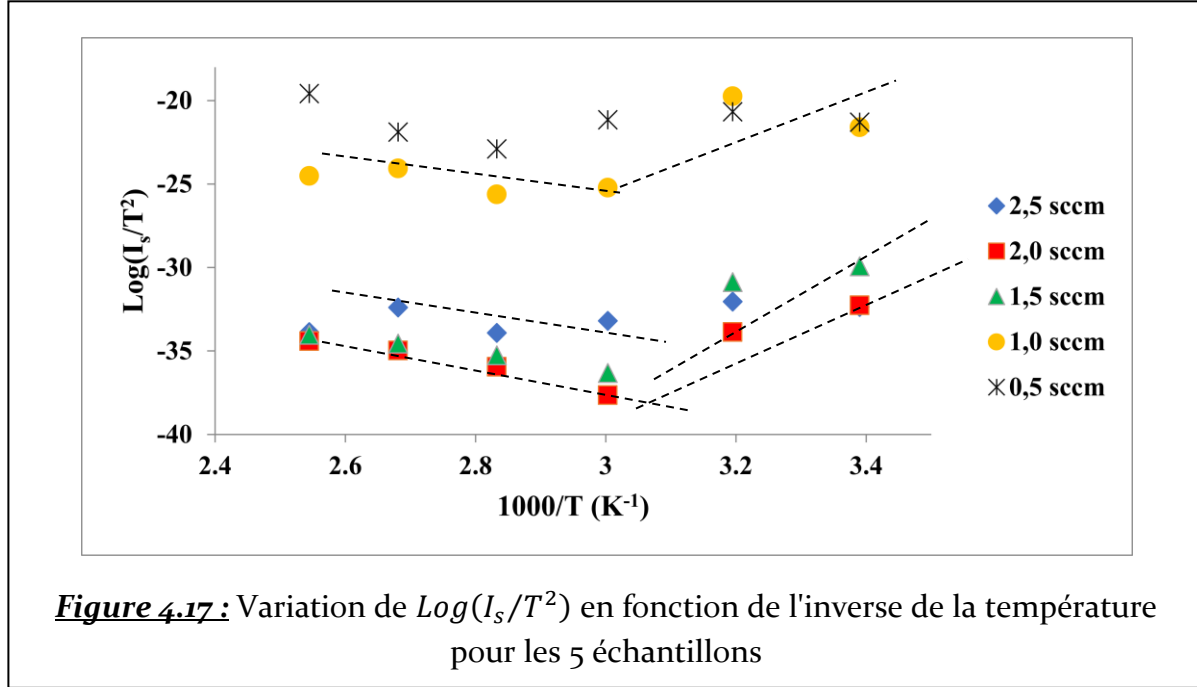
❖ Domaine $V_a \leq 0,3 \text{ V}$

- Valeurs du facteur d'idéalité

Pour E1.0 : $1,2 < n \lesssim 2$: la valeur de $n = 2,06$ est obtenue pour la température la plus basse ($T = T_{amb}$) et $n = 1,2$ pour $T = 120^\circ\text{C}$.

Pour E2.0 : $1,4 < n \leq 1,7$

Le tracé de la fonction $\text{Log}(I_s/T^2) = f(1/T)$ pour les cinq échantillons, donne les résultats montrés sur la Figure 4.17.



Cette Figure révèle l'existence de deux domaines de température dans lesquels la fonction $\text{Log}(I_s/T^2)$ ne varie pas de la même façon en fonction de $1/T$. Il s'agit des domaines : $T < 60^\circ\text{C}$ et $T > 60^\circ\text{C}$.

1. Domaine de température $T > 60^\circ\text{C}$ (ou $1000/T < 3 \text{ K}^{-1}$)

Pour les échantillons $E1.0$, $E1.5$ et $E2.0$, la fonction $\text{Log}(I_s/T^2)$ varie quasi-linéairement avec $1/T$ dans ce domaine avec des pentes négatives qui permettent d'écrire l'équation donnant I_s , pour $V_a < 0,3 \text{ V}$, sous la forme : $I_s = CT^2 e^{-q\phi_B / kT}$.

La détermination de l'énergie d'activation ou barrière de potentiel ($q\phi_B$) donne les résultats suivants :

Echantillon	E1.0	E1,5	E2.0
Energie ($q\phi_B$) (eV)	0,13	0,50	0,61

Les deux échantillons qui nous intéressent ($E1.o$ et $E2.o$) sont apparemment le siège de courants thermoïoniques (pour $T > 60^\circ\text{C}$ et $V_a \leq 0,3 \text{ V}$) en raison du fait que leurs courants de saturation s'écrivent sous la forme $I_s = CT^2 e^{-q\varphi_B/kT}$ et parce que leurs facteurs d'idéalité ne sont pas trop élevés.

Les mécanismes de conduction par émission thermoïonique deviennent dominants lorsque la ZCE devient très large de façon que les effets tunnel deviennent moins probables, et les barrières de potentiel à l'interface pas trop élevées.

La faible valeur de $q\varphi_B$ ($0,13 \text{ eV}$) pour l'échantillon $E1.o$ est certainement due au fait que cet échantillon est le siège de courants thermoïoniques plus importants que ceux développés dans l'échantillon $E2.o$ auquel correspond $q\varphi_B = 0,61 \text{ eV}$. L'intensité élevée des courants thermoïoniques dans $E1.o$ pourrait être liée au rapport des concentrations $[Zn]/[O]$ qui serait plus faible dans cet échantillon que dans $E2.o$, en raison du débit d'argon deux fois plus faible.

Néanmoins, l'existence de mécanismes de conduction par émission thermoïonique (suivie de diffusion des porteurs dans les zones quasi-neutres) n'exclut pas la présence d'autres mécanismes de conduction par effet tunnel et/ou par génération-recombinaison dans la ZCE de l'échantillon $E2.o$, en raison de sa hauteur de barrière $q\varphi_B$ plus élevée et d'une concentration de donneurs plus élevée également, ce qui réduit la largeur de la ZCE.

2. Domaine de température $T \leq 60^\circ\text{C}$ (ou $1000/T \geq 3 \text{ K}^{-1}$)

Le courant direct n'est pas un courant de nature thermoïonique, à cause du fait que I_s ne s'écrit plus sous la forme $I_s = CT^2 e^{-q\varphi_B/kT}$ et n'obéit pas à une loi précise : pour $E1.o$, I_s augmente puis diminue lorsque T passe de 60°C à l'ambiante, alors que pour $E2.o$, il diminue de façon continue pour la même gamme de température.

Nous avons calculé les facteurs d'idéalité des hétérojonctions $E1.o$ et $E2.o$ dans le domaine de polarisation considéré ($V_a < 0,3 \text{ V}$) pour $T = 22^\circ\text{C}$, 40°C et 60°C . Les résultats déduits sont consignés dans le Tableau 4.6.

On constate tout d'abord, d'après le Tableau, que n diminue lorsque T augmente pour les deux échantillons.

Température (°C)	22	40	60
$n(E1.0)$	2	1,4	1,1
$n(E2.0)$	3	1,6	1,4

Tableau 4.6 : Valeurs numériques du facteur d'idéalité pour E1.o et E2.o pour trois valeurs de T

➤ **Cas de E1.o :**

La décroissance du facteur d'idéalité et le fait que $1 \lesssim n \leq 2$ montre que, dans ce cas, cette hétérojonction est le siège de courants de type génération-recombinaison, dominants dans la ZCE. La largeur de la ZCE de cet échantillon doit être plus importante que celle de E2.o.

➤ **Cas de E2.o :**

Dans ce cas, le facteur d'idéalité diminue aussi avec l'augmentation de T et passe d'une valeur plus élevée à la température ambiante ($n \approx 3$) à $n = 1,4$ à $T = 60^\circ\text{C}$. Ceci signifie que cette hétérojonction peut être le siège d'un mécanisme de conduction dominant tunnel-recombinaison à l'interface à la température ambiante, qui se transforme en un mécanisme plus activé thermiquement quand T augmente. L'effet tunnel est plus probable dans le cas de cet échantillon, en raison de sa ZCE qui doit être plus faible.

En général, un facteur d'idéalité supérieur à 1 pour l'hétérojonction $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$ signifie que l'émission thermoïonique et la diffusion n'est pas le seul mécanisme de conduction dominant. La dépendance du facteur d'idéalité vis-à-vis de la température implique que la diffusion, l'émission thermoïonique, les effets tunnel et la recombinaison dans la ZCE ou la recombinaison à l'interface sont des mécanismes de transport possibles.

Dans l'hétérojonction ZnO/Si , les états d'interface peuvent avoir plusieurs origines, dont la plus importante est liée au désaccord de paramètre de maille entre ZnO et Si .

Domaine 0,3 V ≤ V_a < 1 V

Nous avons testé l'équation standard ($I = I_0 e^{\beta V_a}$) pour fiter les caractéristiques I-V-T des deux échantillons, où la pente $\beta = \frac{\partial(\text{Log} I)}{\partial V_a}$. Nous nous sommes également intéressés à la variation du facteur pré-exponentiel (I_0) avec la température, et avons constaté qu'il variait plutôt avec l'inverse de la température sous forme exponentielle.

✓ Cas de E1.0:

Dans ce cas et comme plus précisé plus haut, le paramètre β dépend de T ; écrivons que ce paramètre s'écrit : $\beta = \frac{q}{nkT}$. L'utilisation de l'équation standard a permis de calculer le facteur d'idéalité et l'intensité I_0 ; les résultats sont consignés dans le Tableau ci-dessous.

$T(^{\circ}\text{C})$	22	40	60	80	100	120
$\beta \text{ (V}^{-1}\text{)}$	6,43	5,38	6	6,33	5,65	5,64
n	6,1	6,9	5,8	5,2	5,5	5,2
$I_0 (\times 10^{-10} \text{ A})$	6	10	20	30	50	48

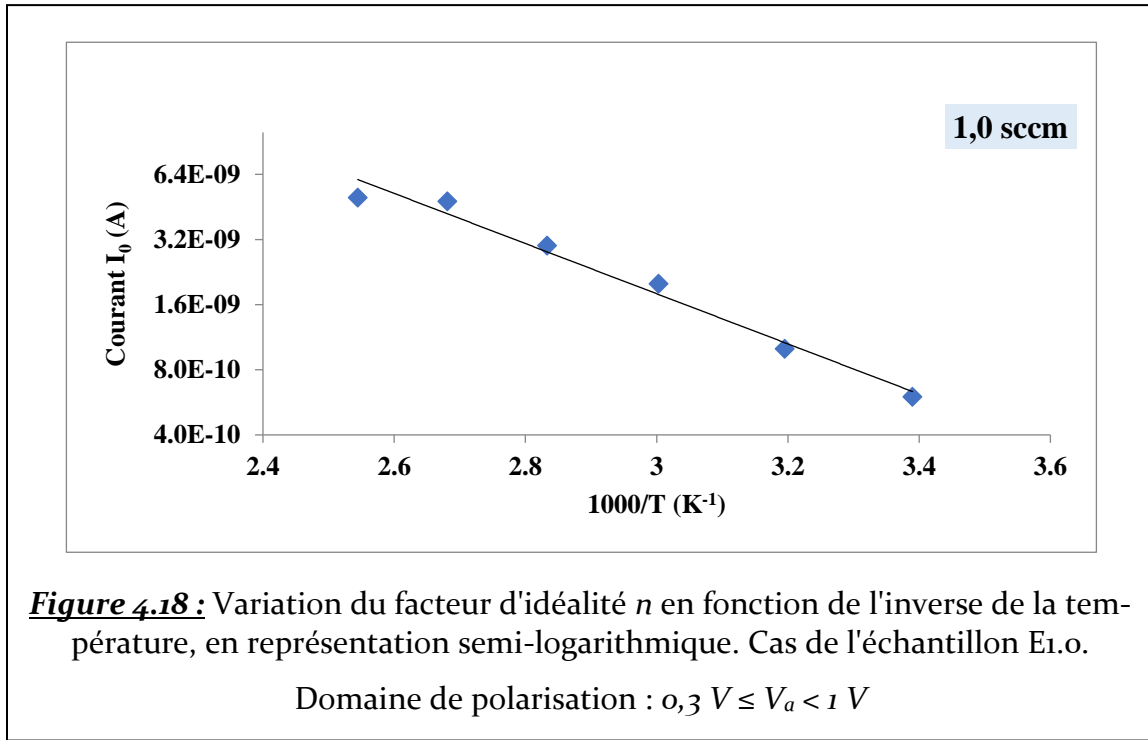
Tableau 4.7 : Paramètres β , n et I_0 relatifs à l'échantillon E1.0

dans le domaine de polarisation 0,3 V ≤ V_a < 1 V

Ces résultats montrent que le facteur d'idéalité apparent est très élevé pour les températures considérées, et il diminue faiblement avec $1/T$ suivant une droite de pente égale à environ $-1,4 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$.

La Figure 4.18 montre la variation du courant I_0 en fonction de l'inverse de la température, en représentation semi-logarithmique. On constate que ce courant peut s'écrire sous la forme : $I_0 = I_{00} e^{-E_a/kT}$.

Où $E_a \approx 0,23 \text{ eV}$ est l'énergie d'activation associée., et $I_{00} \approx 2 \times 10^{-6} \text{ A}$.



✓ Cas de E2.o

Pour cet échantillon et dans le domaine de polarisation considéré, le paramètre β ne varie pas avec la température ; sa valeur est de l'ordre de $4,6 \text{ V}^{-1}$.

La variation du facteur pré-exponentiel avec l'inverse de la température est représentée sur la Figure 4.19; son expression est donc bien sous la forme : $I_0 = I_{00} e^{-E_a/kT}$, avec : $E_a \approx 0,13 \text{ eV}$ et $I_{00} \approx 5 \times 10^{-7} \text{ A}$.

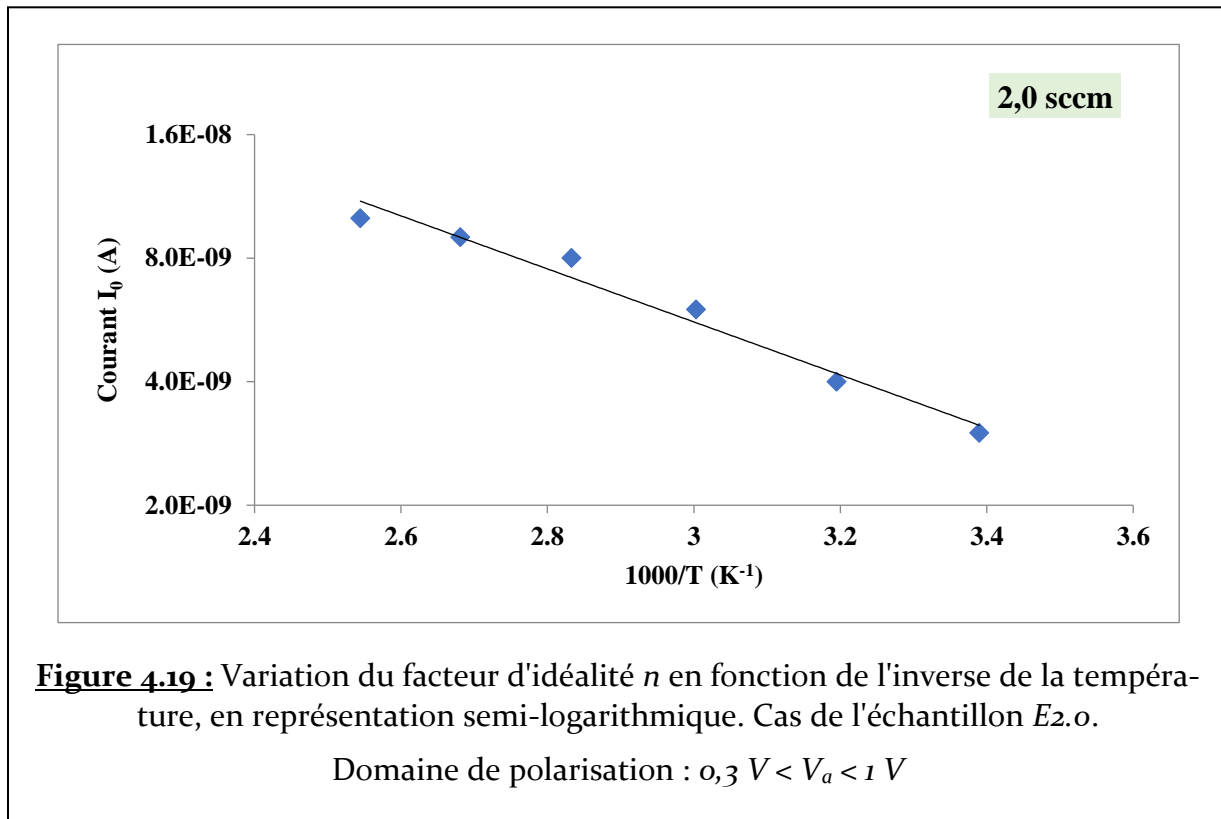
Bien que β soit indépendante de la température, on peut -par curiosité- chercher à calculer le facteur d'idéalité "apparent" d'après l'expression $\beta = \frac{q}{nkT}$. Les calculs donnent $n(22^\circ\text{C}) = 8,5$ et $n(120^\circ\text{C}) = 6,7$. Dans ce cas aussi le facteur d'idéalité est trop fort.

Discussion :

Les différences essentielles entre les caractéristiques I - V - T des deux échantillons E1.o et E2.o dans le domaine de polarisation directe $0,3 \text{ V} \leq V_a < 1 \text{ V}$ sont résumées ci-après.

1) Pour E1.o, le paramètre β varie lentement avec T (voir Tableau 4.7) : en effet, la variation relative de β entre la température ambiante et 120°C , est inférieure à 1%. Le

facteur d'idéalité a une valeur élevée (entre 6,9 et 5,2) mais restent autour d'une valeur moyenne de $n = 5,78$.



2) Pour E2.o, β est pratiquement indépendant de T . Le facteur d'idéalité est dans ce cas également assez fort.

Les raisons pour lesquelles le facteur d'idéalité a des valeurs supérieures à 2 signifie que la diode est très loin d'une diode "idéale". Cela pourrait être du, d'après P. Klason *et al.* [6], à la présence d'une couche interfaciale isolante de SiO₂ et/ou à la présence d'états localisés dans le gap (interface et ZCE) qui contribuent à des mécanismes tunnel-recombinaison dominants, qui peuvent être activés thermiquement.

Le mécanisme tunnel le plus probable, lorsque le paramètre β est indépendant de T et que $n > 2$, est certainement le processus d'effet tunnel inter-bandes connu sous l'appellation *multi-step tunneling* (voir chapitre 2). Dans ce modèle développé par A.R. Riben et D.L. Feucht [7], ce processus tunnel assisté a lieu lorsque la densité des états localisés dans le gap est distribuée de façon quasi-continue. L'hétérojonction $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$ est caractérisée

par une densité d'états importante dans le gap, et plus précisément dans la ZCE qui est localisée en grande partie dans le ZnO (ce dernier étant moins dopé que Si) Ces états localisés dans le gap de ZnO sont dus aux défauts intrinsèques de structure ou aux diverses impuretés.

Dans ce modèle, le courant pré-exponentiel I_0 devrait être proportionnel à T , alors que dans notre cas I_0 varie de façon exponentielle avec $(-1/T)$.

Ce modèle a été modifié pour tenir compte de cette variation de I_0 et a donné lieu au modèle connu sous l'appellation *Multi-Step-Tunneling-Capture-Emission model (MSTCE)* qui a été appliqué avec succès aux hétérojonctions $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$ préparées par pulvérisation cathodique au LPM [1,3], ainsi qu'aux hétérojonctions $n\text{-a-Si:H}/p\text{-Si}$ [8], $p\text{-a-Si:H}/n\text{-Si}$ [9] et $p\text{-a-GaAs}/n\text{-Si}$ [10]. Dans ce processus, un porteur de charge passe d'un état localisé dans une bande permise du semi-conducteur (1) vers un autre état localisé vide d'énergie E_t dans le gap du semi-conducteur (2). Le passage d'un état vers l'état E_t se fait par effet tunnel où une multitude d'états sont utilisés : il s'agit d'un processus multitunnel. Ce courant tunnel se poursuit jusqu'à ce que la probabilité de transmission tunnel devienne inférieure à la probabilité d'émission du porteur de l'état localisé E_t vers une bande permise du semi-conducteur (2), ou à la probabilité de recombinaison du porteur de charge avec un porteur de signe opposé de ce semi-conducteur.

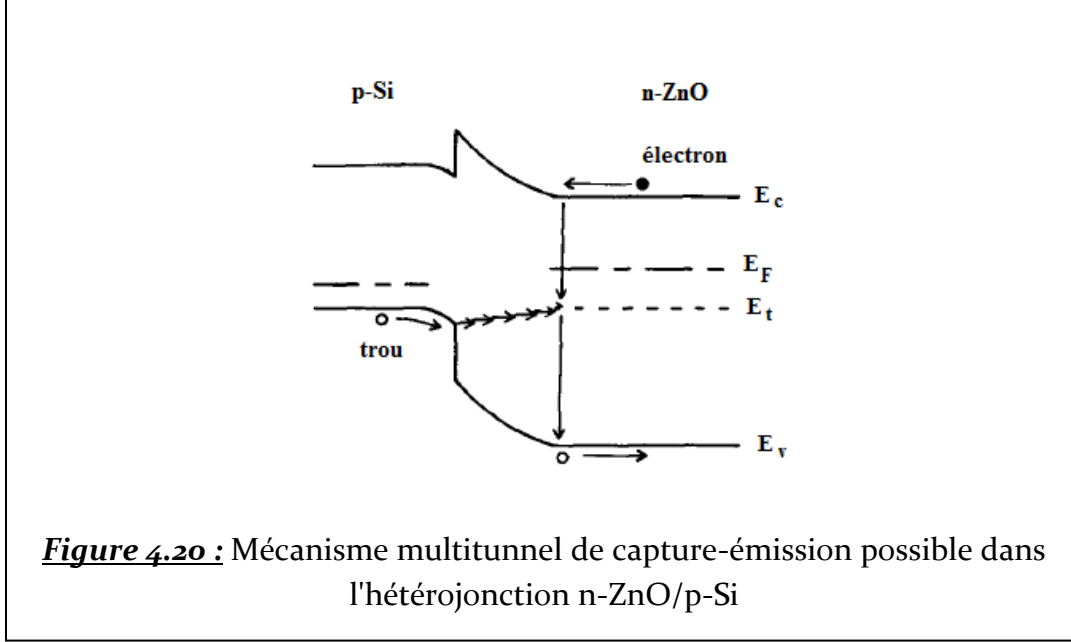
Conformément à ce modèle, on peut envisager la situation suivante.

Un trou de la BV de $p\text{-Si}$ se déplace d'un état localisé vers un autre état localisé d'énergie E_t dans $n\text{-ZnO}$ avec une énergie de l'ordre de kT suivant un processus multitunnel. Ce déplacement se poursuit jusqu'à la limite de la ZCE dans $n\text{-ZnO}$ où le courant tunnel associé diminue à cause de la diminution du champ électrique. Ce trou se recombine alors avec un électron de la bande de conduction de $n\text{-ZnO}$, ou bien il est émis (de l'état E_t) vers la bande de valence de ce semi-conducteur. Ce processus est schématisé par la Figure 4.16.

Dans cette hypothèse, le courant pré-exponentiel I_0 aurait pour expression, selon Matsuura *et al.* [8] :

$$I_0 = K [\sigma_p v_{th} N_v e^{-(E_t - E_v)/kT} + \sigma_n v_{th} N_c e^{-(E_c - E_F)/kT}] (*)$$

Où σ_p est la section efficace de capture des électrons; σ_p est la section efficace de capture des électrons; v_{th} est la vitesse thermique; N_c et N_v sont respectivement les densités équivalentes d'états dans la BC et la BV ; E_F , E_t , E_c et E_v sont, respectivement, l'énergie du niveau de Fermi dans n -ZnO, l'énergie du niveau piège, l'énergie du minimum de la BC et du maximum de la BV .



Remarquons que $N_c e^{-(E_c - E_F)/kT} = n$, la densité des donneurs dans ZnO et $e_p = \sigma_p v_{th} N_v e^{-(E_t - E_v)/kT}$ est le taux d'émission des trous.

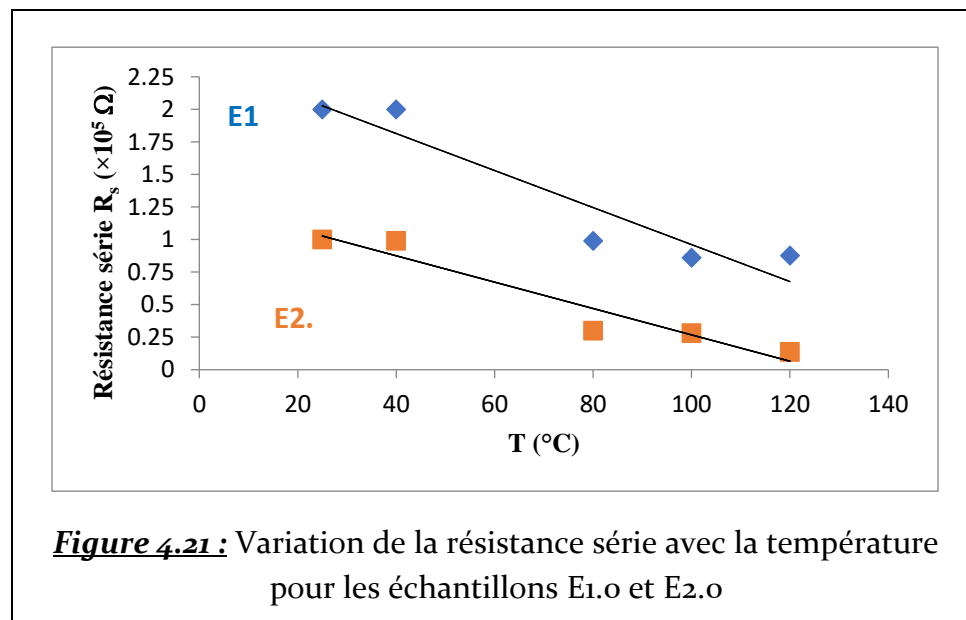
Dans l'équation (*) si $(E_c - E_F) < (E_t - E_v)$, alors le terme $(\sigma_n v_{th} N_c e^{-(E_c - E_F)/kT})$ est plus grand que $(\sigma_p v_{th} N_v e^{-(E_t - E_v)/kT})$, autrement dit, le taux de capture des électrons est le processus dominant dans le mécanisme *MSTCE*. Cela n'est possible que si l'énergie d'activation E_a du courant pré-exponentiel I_0 coïncide avec l'énergie d'activation de la conductivité transversale de ZnO à l'obscurité, qui est égale à $(E_c - E_F)$.

Dans le cas contraire, c'est le processus d'émission des trous qui est le processus dominant. Dans ce cas, l'énergie d'activation E_a du courant pré-exponentiel I_0 est donnée par $(E_t - E_v)$.

Ce modèle *MSTCE* peut décrire les mécanismes de transport électrique dans l'échantillon E2.o, puisque pour ce dernier β est indépendante de T ; I_0 varie suivant $\exp(-1/T)$ et

$n > 2$. Pour l'échantillon $E1.o$, ce n'est pas aussi clair : si dans ce cas également I_0 varie suivant $\exp(-1/T)$ et $n > 2$, il n'en est pas de même pour β qui varie avec la température, quand bien même cette variation est faible. Nous pensons que dans ce dernier cas, le mécanisme $MSTCE$ n'est pas le mécanisme dominant, mais il doit coexister avec un mécanisme de nature thermique, comme par exemple un phénomène de diffusion combiné à un processus de génération-recombinaison à l'interface.

A.2. EVOLUTION DE LA RESISTANCE SERIE R_s



R_s reste relativement élevée pour les deux échantillons considérés ($E1.o$ et $E2.o$), et son évolution avec la température est représentée sur la Figure 4.21.

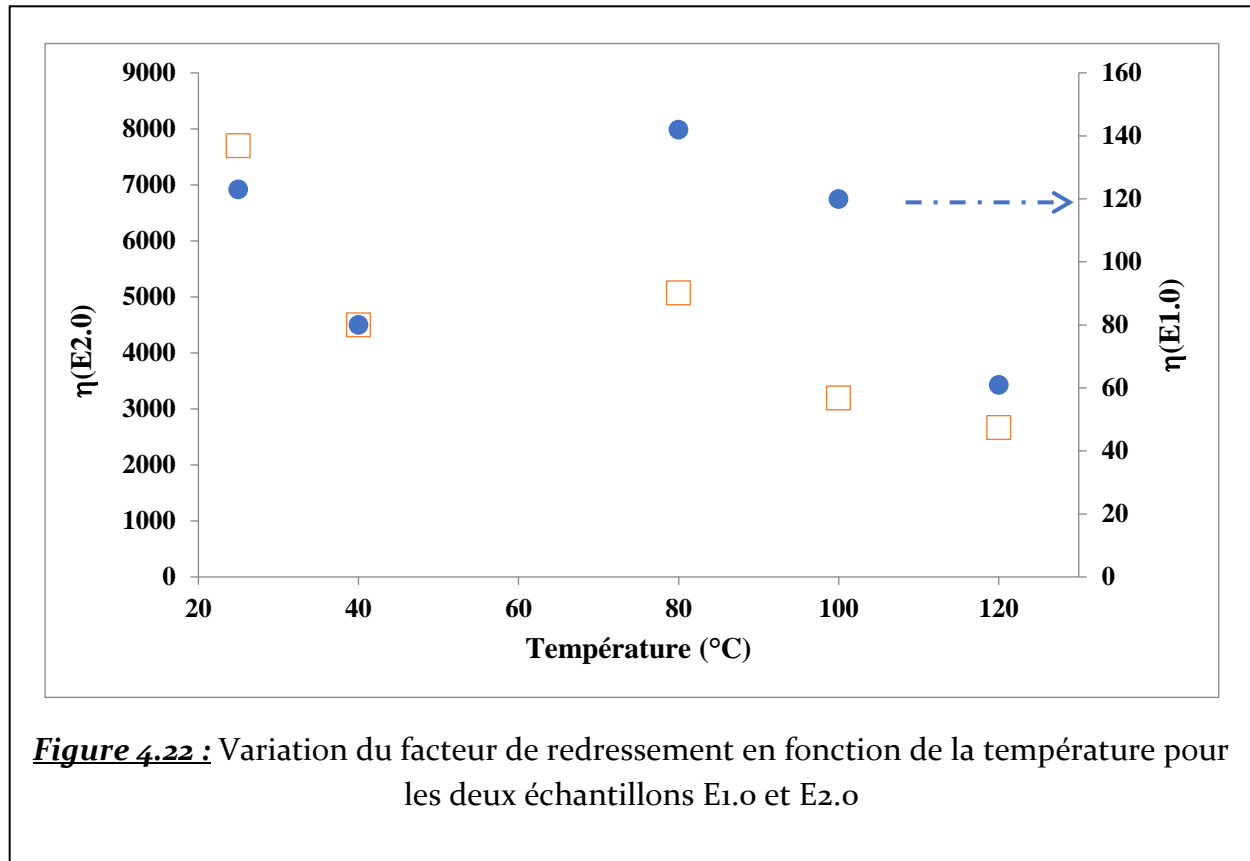
A.3. EVOLUTION DU FACTEUR DE REDRESSEMENT

Le Tableau ci-dessous consigne les valeurs calculées du facteur de redressement à $\pm 5V$, pour les différentes températures utilisées.

	T(°C)	25	40	60	80	100	120
η	E1.o	123	80	157	142	120	61
	E2.o	7700	4500	286	5070	3200	2670

Tableau 4.8 : Valeurs du facteur de redressement des échantillons $E1.o$ et $E2.o$ à différentes températures

On remarque que les valeurs de η pour l'échantillon $E1.o$ restent très faibles comparées à celles de l'échantillon $E2.o$, ce qui fait que ce dernier a des caractéristiques $I-V$ bien plus intéressantes. Pour une meilleure estimation de cette évolution, nous avons représenté sur la Figure 4.22 le facteur η en fonction de T .



B. EN POLARISATION INVERSE

B.1. EVOLUTION DU COURANT INVERSE AVEC LA TEMPERATURE

Nous avons représenté dans ce cas aussi les caractéristiques I - V - T pour les deux échantillons de référence $E1.o$ et $E2.o$ (Figure 4.23(a) et Figure 4.23(b)). Ces deux figures montrent que le courant inverse augmente avec la température.

En polarisation inverse, au courant de saturation I_s s'ajoute le courant de génération I_g dans la zone de charge d'espace (ZCE) et le courant total inverse s'écrit : $I_{inv} = -(I_s + I_g)$. Chacun de ces courants est dominant dans une gamme de températures donnée. Le courant I_g est proportionnel à la largeur W de la ZCE. Cette largeur W augmente avec la tension de polarisation inverse $-V_a$. Ce courant peut faire que la diode ne sature pas en inverse.

Ces considérations, et également le fait que la tension d'avalanche (tension inverse de claquage) augmente avec T (voir caractéristiques I - V), peuvent expliquer l'évolution des caractéristiques I - V inverses des échantillon $E1.o$ et $E2.o$.

Il faut noter que, en polarisation inverse, les faibles valeurs de la résistance shunt R_{sh} peuvent également affecter les caractéristiques courant-tension.

Pour une tension appliquée donnée ($V_a = -4$ V), le courant inverse varie avec T comme le montre la Figure 4.24, pour les deux échantillons $E1.o$ et $E2.o$.

On remarque sur cette figure que le courant inverse de l'échantillon $E1.o$ est plus important que celui de l'échantillon $E2.o$, quelle que soit T . De plus, ce courant augmente plus rapidement que le courant relatif à $E2.o$. Cela est en partie dû au fait que la tension de claquage de $E1.o$ est beaucoup plus faible que celle de $E2.o$ (voir Figures 4.12 et 4.13).

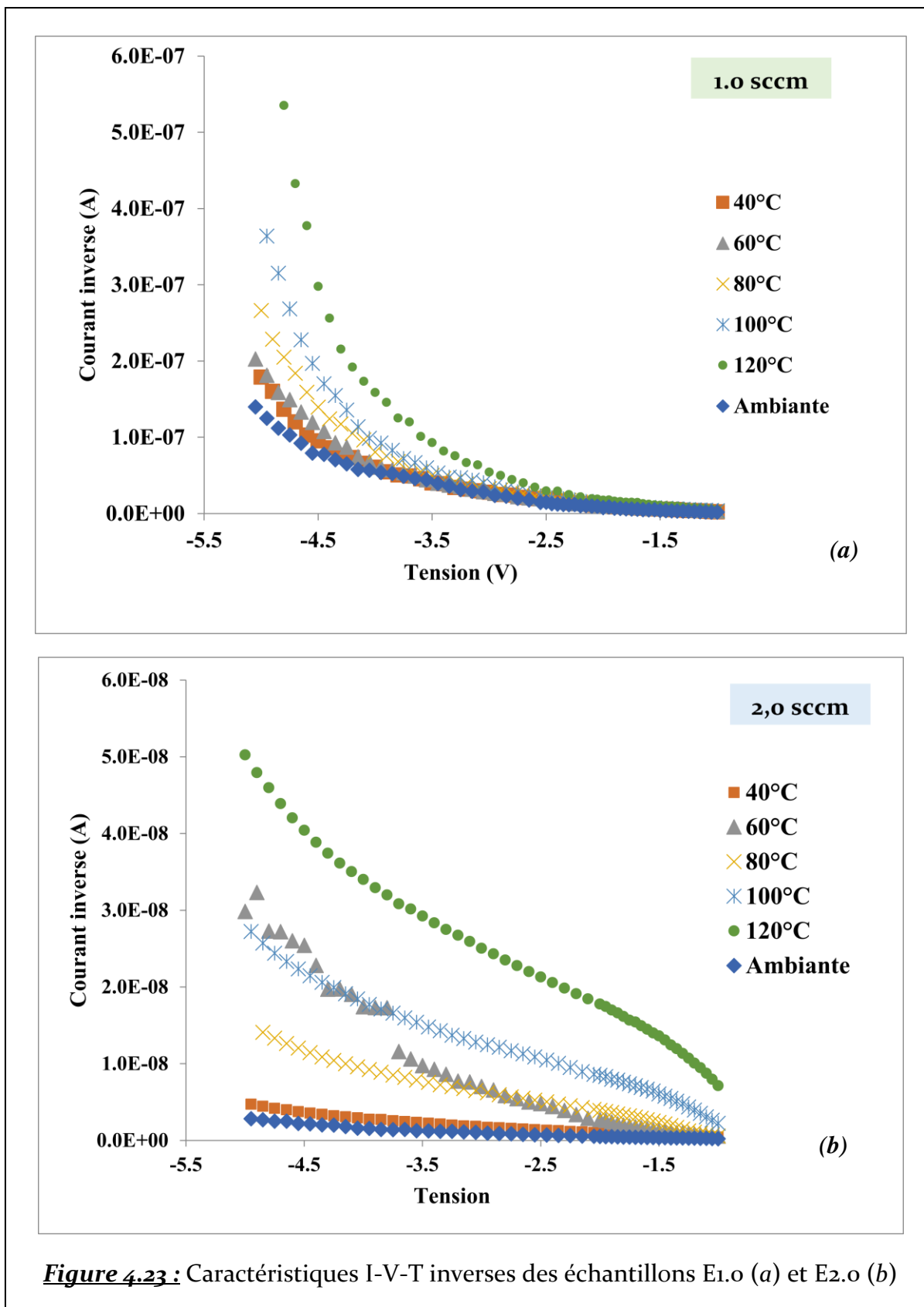
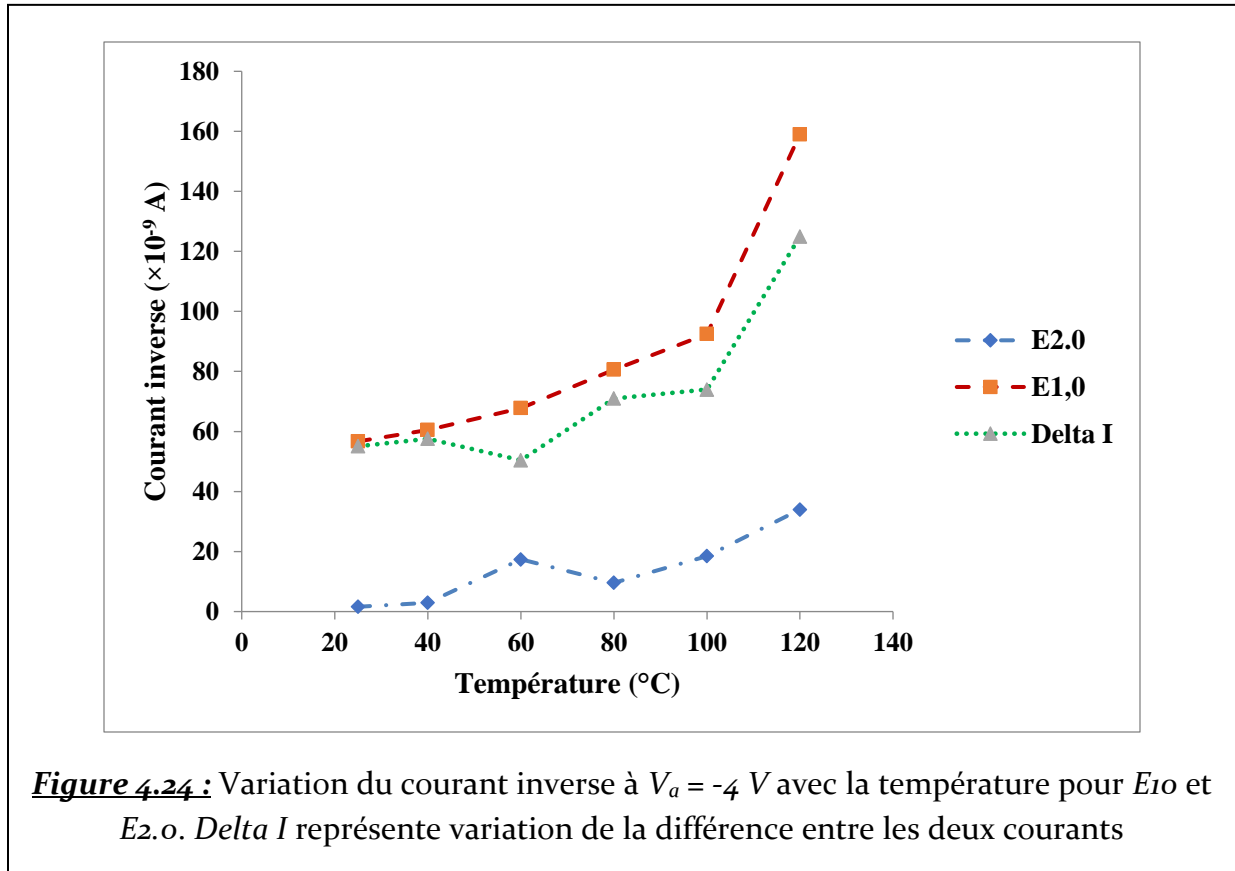


Figure 4.23 : Caractéristiques I-V-T inverses des échantillons E1.0 (a) et E2.0 (b)



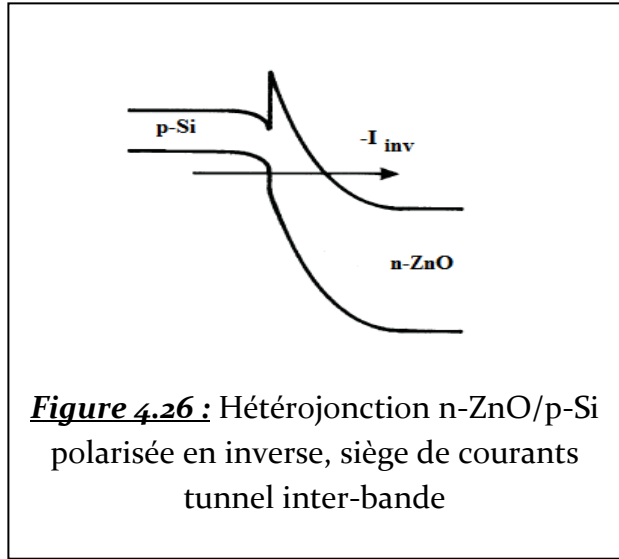
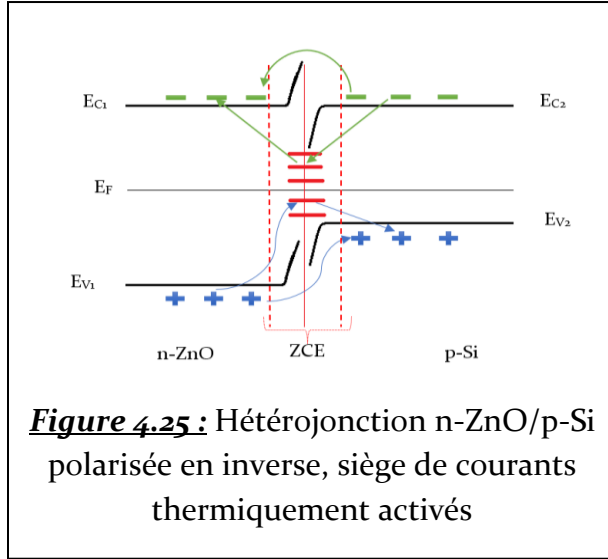
B.2. EVOLUTION DU COURANT INVERSE AVEC $1/T$

Nous avons vu plus haut que suivant le domaine de température, le courant inverse avait pour expression $I_{inv} \approx I_s = CT^2 e^{-q\phi_B/kT}$ pour $T > 60^{\circ}\text{C}$.

Pour $T < 60^{\circ}\text{C}$, cette expression n'était plus valable, et on peut penser que dans ce domaine de température, c'est le courant de génération dans la ZCE qui l'emporte : $I_{inv} \approx I_g$. Dans ce cas, le tracé de $I_{inv} = f(V_d - V_a)$ doit donner une droite ; V_d est la tension ou potentiel de diffusion déterminé par les mesures C-V.

La Figure 4.25 représente schématiquement une hétérojonction $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$ polarisée en inverse, siège de courants activés thermiquement (émission au-dessus d'une barrière et génération).

Il faut cependant noter qu'en polarisation inverse, le courant tunnel peut jouer un rôle plus important [11] à mesure que $|V_a|$ augmente et se manifester entre la BV de Si et la BC de ZnO. Il s'agit d'un mécanisme inter-bande, tel que représenté sur la Figure 4.26.



4.5. APPLICATION : L'HETEROJONCTION EN TANT QUE CAPTEUR DE GAZ

De manière générale, la détection d'un gaz par une couche d'oxyde métallique dépend des propriétés physiques ou morphologiques (taille des grains, porosité, épaisseur) ainsi que des propriétés catalytiques et chimiques de la surface de la couche [12].

Cependant, la plupart des capteurs de gaz en couches utilisant ces oxydes métalliques, opèrent à température élevée ($> 200^\circ\text{C}$) ce qui nécessite l'incorporation dans le système de détection une source de chauffage et de lecture de la température. La durée de vie d'un tel capteur est affectée par ces températures élevées ainsi que sa stabilité à long terme. Par contre, un système incorporant ZnO comme surface de détection peut opérer à l'ambiante. Nous avons donc testé notre hétérojonction n-ZnO/p-Si en tant que détecteur de vapeur d'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), à travers l'étude des caractéristiques courant-tension (à l'ambiante) en faisant varier la quantité de vapeur.

La méthode expérimentale utilisée consiste à mesurer la variation de la résistance électrique aux bornes d'un tel capteur en fonction de son environnement. L'hétérojonction est donc placée dans une cellule de mesure et est reliée à un potentiostat qui permet

d'appliquer une tension et de lire le courant qui circule à travers l'hétérojonction. Les mesures ont été faites à température ambiante, à l'air et en présence de différents volumes de vapeur d'éthanol. Les Figures 4.27 à 4.31 représentent les caractéristiques I - V directes et inverses pour les 5 hétérojonctions étudiées ($E0.5$, $E1.0$, $E1.5$, $E2.0$ et $E2.5$), relevées à l'air et en présence de vapeur d'éthanol avec des volumes compris entre $0,1\text{ ml}$ et $0,5\text{ ml}$.

Dès que les hétérojonctions sont exposées à la vapeur d'éthanol, leurs courants directs diminuent de façon remarquable comme le montrent les caractéristiques I - V . A titre d'exemple, cette diminution relative de l'intensité du courant est de l'ordre de $\frac{\Delta I}{I} = 95\%$ pour l'échantillon $E2.5$ quand il est exposé à $0,1\text{ ml}$ de vapeur d'éthanol. Elle est de l'ordre de 100% , pour les mêmes conditions, concernant l'échantillon $E0.5$.

A tension de polarisation V_a fixe, les échantillons $E2.0$ et $E2.5$ sont plus sensibles à l'exposition de volumes d'éthanol de plus en plus grands. Pour les autres échantillons, on remarque une quasi-saturation du courant lorsque le volume de vapeur augmente.

Comme spécifié dans le chapitre 3 (§3.2.4), la sensibilité est une des caractéristiques essentielles d'un capteur de gaz (ou de vapeur d'un alcool). Elle exprime la variation de la réponse du capteur (par exemple le courant électrique de l'hétérojonction) en fonction de la quantité de gaz (exprimée dans notre cas par le volume de vapeur d'éthanol) ; elle a donc pour expression :

$$S(\%) = \frac{|I_{réf} - I_g|}{I_{réf}} \times 100$$

Où $I_{réf}$ est le courant direct traversant l'hétérojonction $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$ placée dans une atmosphère de référence (l'air en ce qui nous concerne), et I_g est le courant direct mesuré en présence de molécules gazeuses à détecter (vapeur d'éthanol dans notre cas), la polarisation V_a de l'hétérojonction étant fixée à une certaine valeur.

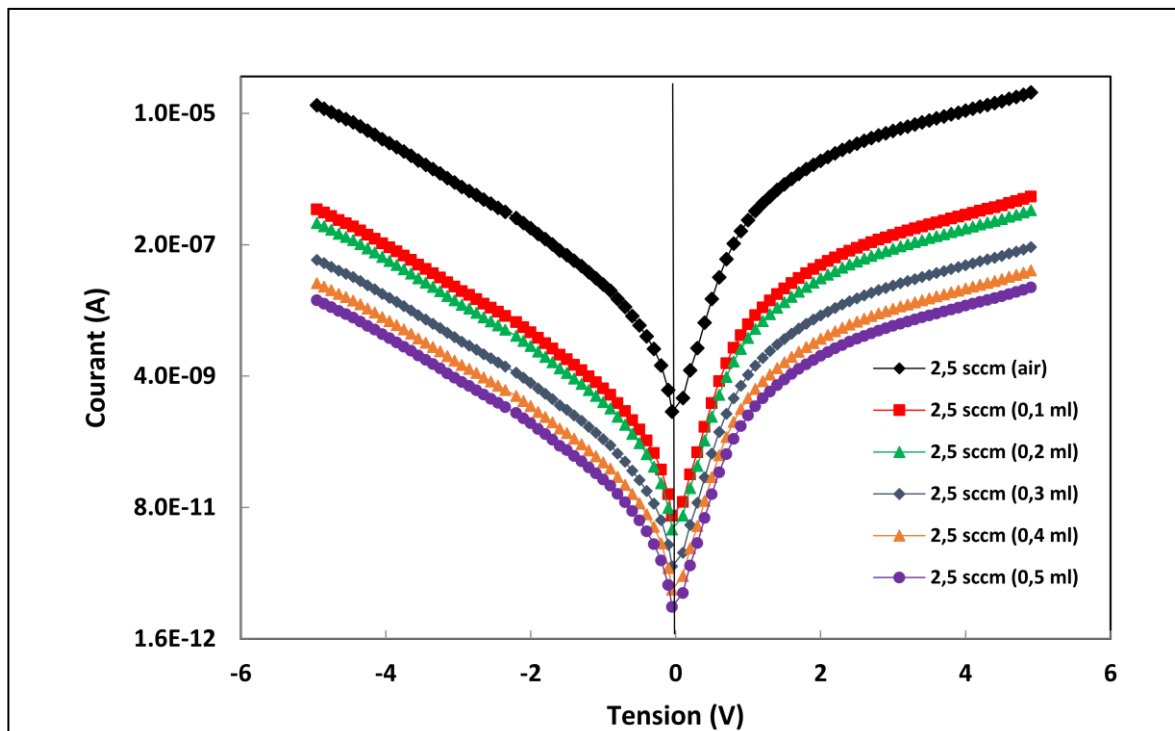


Figure 4.27 : Caractéristiques I-V à $T = T_{\text{amb}}$. de l'hétérojonction E2.5, à l'air et en présence de différents volumes de vapeur d'éthanol

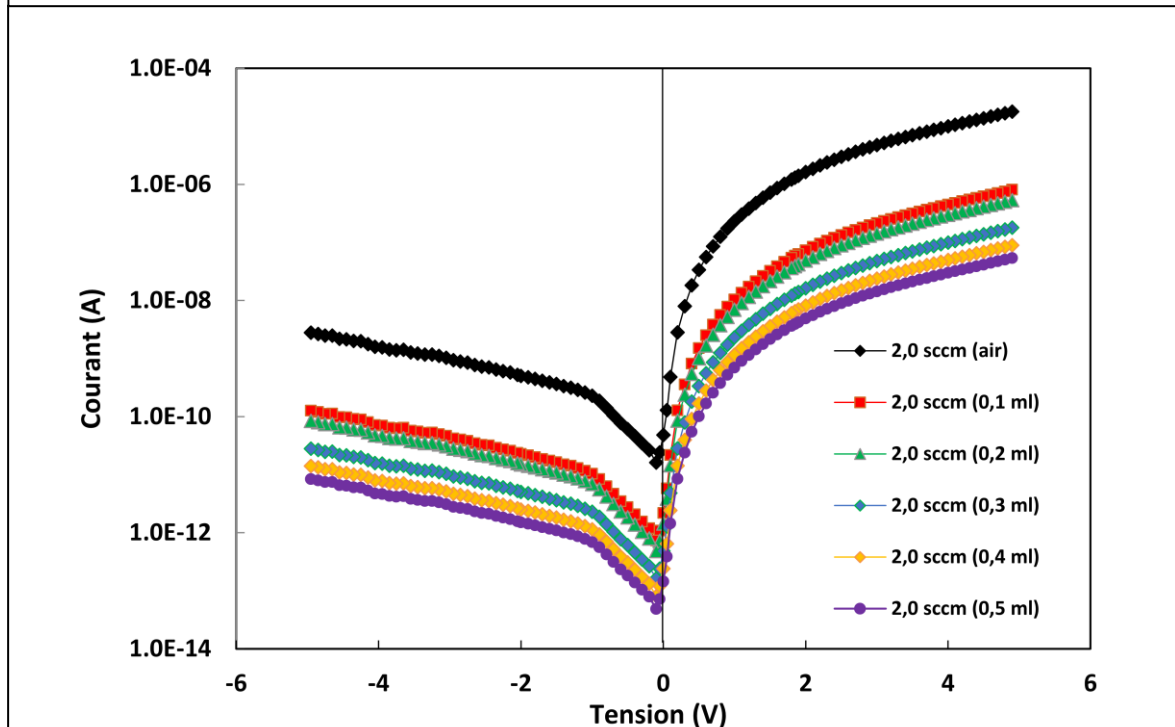


Figure 4.28 : Caractéristiques I-V à $T = T_{\text{amb}}$. de l'hétérojonction E2.o, à l'air et en présence de différents volumes de vapeur d'éthanol

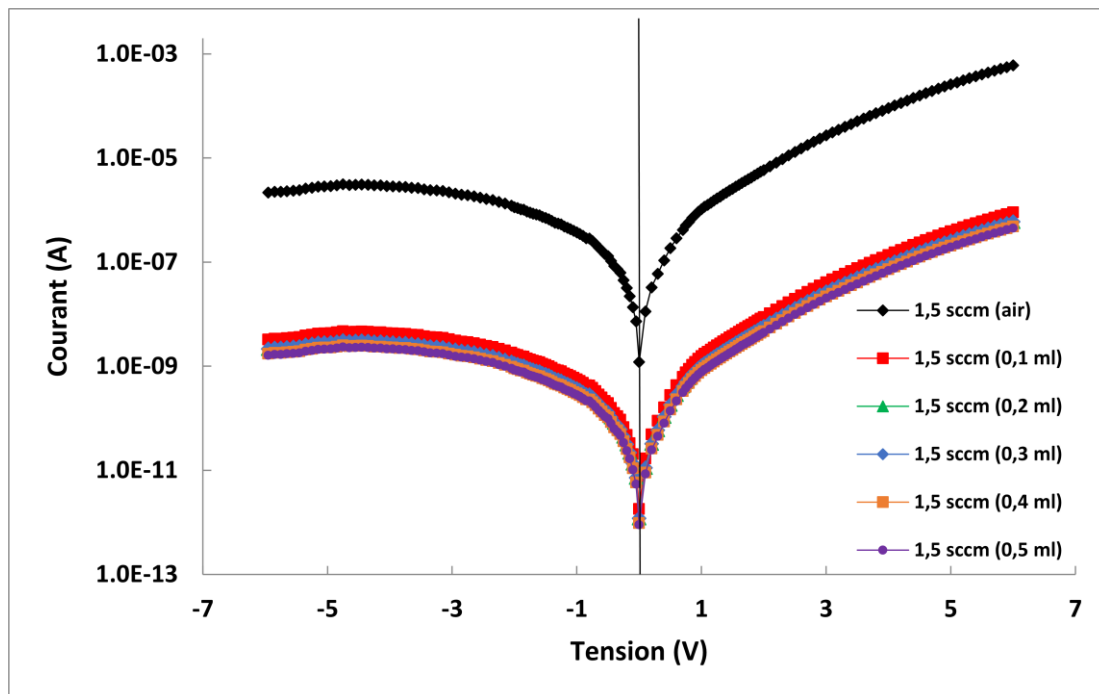


Figure 4.29 : Caractéristiques I-V à $T = T_{amb.}$ de l'hétérojonction E1.5, à l'air et en présence de différents volumes de vapeur d'éthanol

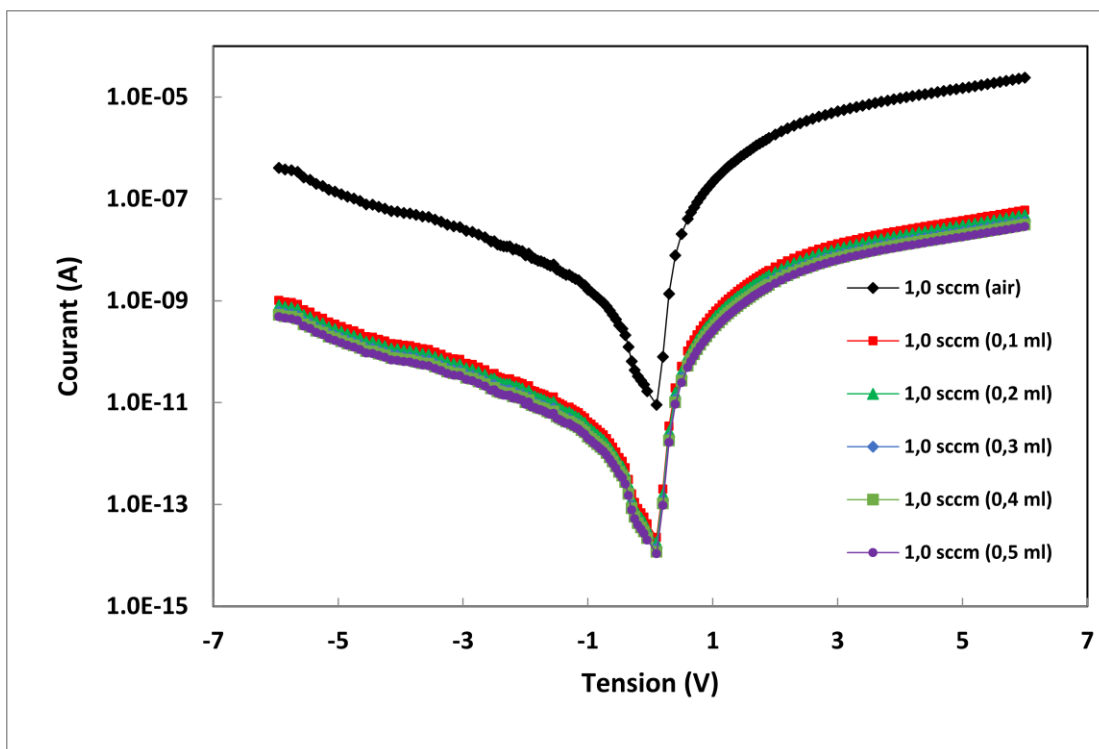


Figure 4.30 : Caractéristiques I-V à $T = T_{amb.}$ de l'hétérojonction E1.0, à l'air et en présence de différents volumes de vapeur d'éthanol

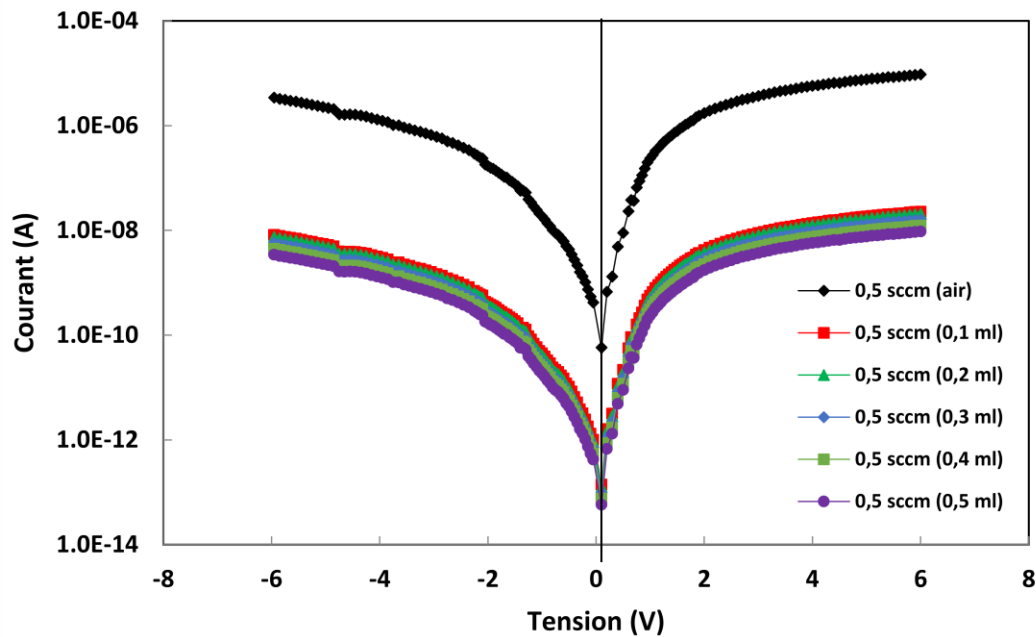


Figure 4.31 : Caractéristiques I-V à $T = T_{\text{amb}}$. de l'hétérojonction $E_{0.5}$, à l'air et en présence de différents volumes de vapeur d'éthanol

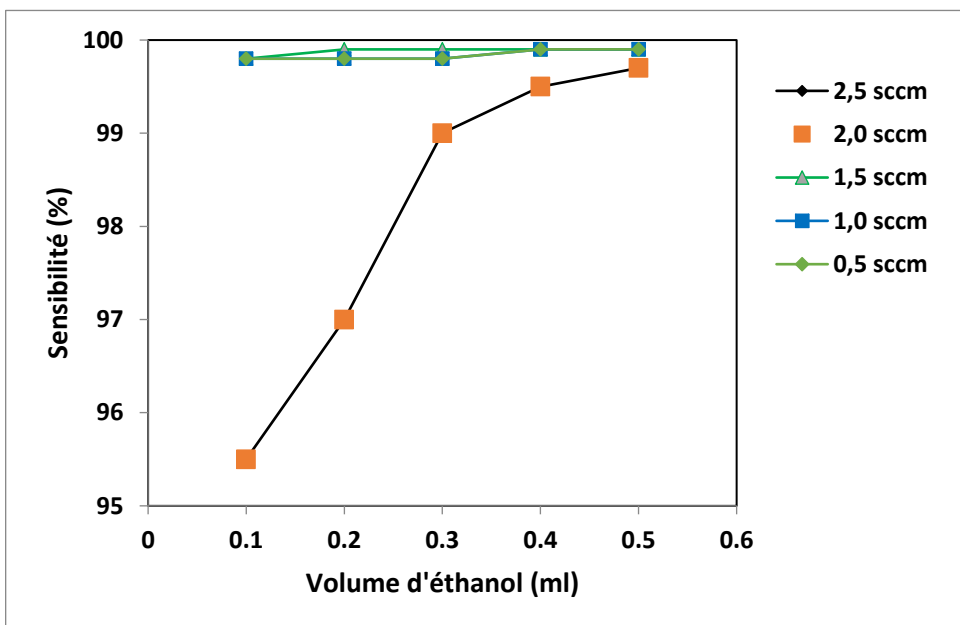


Figure 4.32 : Sensibilité des hétérojonctions polarisées en direct avec $V_a = +4,0 \text{ V}$, à différents volumes d'éthanol

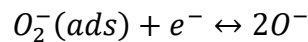
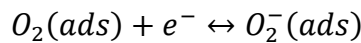
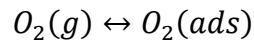
Nous avons représenté sur la Figure 4.32 la variation de la sensibilité de nos hétérojonctions opérant en qualité de capteurs, en fonction du volume de

vapeur d'éthanol, pour $V_a = + 4,0$ V.

On constate sur cette figure que les sensibilités relatives à $E_{2.5}$ et $E_{2.0}$ sont confondues ; ces hétérojonctions réagissent de façon similaire aux vapeurs d'éthanol : dans les deux cas, la sensibilité augmente avec le volume (ou la quantité) d'éthanol détectée. Par contre, les sensibilités des 3 autres échantillons saturent rapidement ; la capacité de détection de quantités différentes d'éthanol par ces hétérostructures n'est plus possible.

Ces résultats montrent que les hétérojonctions $E_{2.0}$ et $E_{2.5}$ ont des propriétés de détection de la vapeur d'éthanol beaucoup plus intéressantes. Nous allons essayer d'en comprendre les raisons.

La détection de gaz par les oxydes métalliques de type n comme ZnO , repose sur les variations de concentration d'oxygène adsorbé en surface. En effet, les molécules d'oxygène de l'air s'adsorbent à la surface de ce semi-conducteur, capte des électrons et peut former à des ions O^- suivant les réactions suivantes [13] :



Ce phénomène induit une diminution de la densité n des porteurs de charge de surface et donc une augmentation de la résistivité du matériau.

L'adsorption d'un gaz organique comme l'éthanol (C_2H_5OH) peut contribuer à piéger beaucoup plus les électrons et faire diminuer leur densité n , d'où la chute brutale de courant constatée (Figures 4.27 à 4.31), de même qu'il peut modifier la largeur de la ZCE [12].

Les échantillons $E_{2.0}$ et $E_{2.5}$ correspondent certainement aux valeurs les plus élevées de la densité de porteurs n (par rapport aux autres échantillons), puisqu'ils sont relatifs aux débits Ar les plus élevés, montrent une meilleure sensibilité aux vapeurs d'éthanol. En effet, dans ces deux cas, il y a diminution progressive de n par piégeage, alors que dans les

3 autres cas ($E_{0.5}$, $E_{1.0}$ et $E_{1.5}$), comme n est beaucoup plus faible, la saturation de la sensibilité intervient rapidement par épuisement des électrons en surface.

En réalité les capteurs à base de ZnO opèrent à une température $T \approx 250^\circ C$ plutôt qu'à l'ambiante, à cause de la valeur élevée de l'énergie d'adsorption des ions oxygène ($-0,35$ eV)) et le rôle des molécules de C_2H_5OH adsorbées à la surface est expliquée comme suit [14] : ces molécules (réductrices) réagissent avec les ions O^- , diminuent leur concentration et augmentent donc la densité des porteurs de charge (électrons). Conclusion : pour ces capteurs, l'augmentation de la quantité d'éthanol détectée **devrait augmenter leur conductivité**. Dans notre cas, où les capteurs fonctionnent à l'ambiante, nous constatons une **diminution de la conductivité** : pour ces échantillons, l'éthanol ne joue pas le rôle de réducteur de la concentration des ions O^- . Il pourrait lui-même provoquer une diminution de la densité n des électrons et une modification de la largeur de la ZCE, ce qui va donc diminuer de la conductivité. Ce phénomène d'adsorption (chimisorption dissociative ?) de molécules l'éthanol à la surface de ZnO est favorisé par la densité de sites d'adsorption qui elle, dépend de la rugosité de cette surface. Une étude plus approfondie du sujet mérite d'être menée à l'avenir.

REFERENCES

- [1]. L. Chabane, Thèse de Doctorat de Physique, USTHB (2016)
- [2]. D. Guendouz, Mémoire de Master de Physique, USTHB (2017)
- [3]. N. Zebbar-Rezgui, Thèse de Doctorat de Physique, USTHB (2010)
- [4]. K. Ellmer, J. Phys. D : Appl. Phys. **34**, 3097(2001)
- [5]. R.L. Petritz, Phys. Rev. **104**, 1508(1956)
- [6]. P. Klason, M.M. Rahman, Q.-H. Hu, O. Nur, R. Turan et M. Willander, Microelectron. J. **40**, 706(2009)
- [7]. A.R. Riben et D.L. Feucht, Solid-State Electron. **9**, 1055(1966); A.R. Riben et D.L. Feucht, Int. J. Electron. **20**, 583(1966)
- [8]. H. Matsuura, T. Okuno, H. Okushi et K. Tanaka, J. Appl. Phys. **55**, 1012(1984)
- [9]. H. Mimura et Y. Hatanaka, J. Appl. Phys. **71**, 2315(1992)
- [10]. N.I. Aly, A.A. Akl, A.A. Ibrahim et A.S. Riad, Egypt. J. Sol. **24**, 245(2001)
- [11]. H. Mathieu et H. Fanet, "Physique des semiconducteurs et des composants électroniques", 6ème édition, Dunod (2009)
- [12]. X. Zhou, Q. Xue, H. Chen et C. Liu, Physica E Low Dimens. Syst. Nanostruct. **42**, 2021(2010)
- [13]. S. Bhatia, N. Verma et R.K. Bedi, Results in Physics **7**, 801(2017)
- [14]. B. Barnes et K. S. Das, Proc. 17th IEEE Intern. Conf. Nanotechnology, Pittsburgh, USA, July 25-28 (2017) - DOI: 10.1109/NANO.2017.8117289

CONCLUSION GENERALE

Dans un premier temps, nous avons étudié les principales propriétés de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) élaborées par pulvérisation cathodique *DC* et non intentionnellement dopées. Par la suite, nous nous sommes intéressés aux propriétés électriques des hétérojonctions réalisées en déposant le matériau ZnO sur des substrats de silicium dopé *p*, de faible résistivité. Ces études ont été menées en faisant varier le débit d'argon entre 0,5 et 2,5 *sccm* et en maintenant constante la pression d'oxygène. La variation du débit *Ar* signifie la variation du rapport des concentrations $[Zn]/[O]$: plus le débit *Ar* augmente et plus le nombre d'atomes *Zn* expulsés augmente, le rendement de pulvérisation étant constant pour une tension de polarisation anode-cathode fixée.

L'étude des propriétés structurales des couches de ZnO par *DRX* montrent que l'augmentation du débit *Ar* améliore leur structure cristalline : on passe d'une structure quasi-désordonnée pour le plus faible débit (0,5 *sccm*) à une structure cristalline qui se rapproche beaucoup plus de la structure hexagonale Wurtzite (prédominance du pic (002) et dimensions plus grandes des grains) pour le débit le plus élevé (2,5 *sccm*).

Toutes nos couches montrent par ailleurs une bonne transparence optique notamment dans le spectre visible; excepté l'échantillon correspondant au débit 0,5 *sccm*, et pour lequel le gap optique semble relativement faible (3,22 eV), tous les gaps relatifs aux autres échantillons sont pratiquement constants (autour de 3,28 eV) et ne se sont donc pas sensibles au débit *Ar*.

Quant à la résistivité de ces couches de ZnO , elle ne semble pas varier de façon cohérente avec le débit *Ar*; en effet, nous avons constaté que pour des débits relativement faibles, elle est dans un cas très élevée (env. $1,5 \cdot 10^4 \Omega \cdot m$ à 0,5 *sccm*) et chute brutalement à env. $219 \Omega \cdot m$ à 1,0 *sccm*. Pour des débits plus élevés (1,5 à 2,5 *sccm*), elle augmente plus fortement puis diminue sensiblement. Ce comportement peut avoir plusieurs causes et traduit en fait, en dehors des raisons purement techniques, l'évolution de la densité n et la mobilité μ_n des électrons en fonction de la densité d'atomes $[Zn]$ qui augmente lorsque le débit augmente. Ces causes ont été discutées dans l'exposé des résultats.

La croissance des couches ZnO dans les mêmes conditions sur des substrats de silicium cristallin de type p et d'orientation cristallographique (100) a permis d'obtenir des hétérojonctions présentant des caractéristiques courant-tension assez intéressantes. Parmi les cinq types d'échantillons, nous avons jugé utile d'étudier plus en détail les échantillons correspondants à des débits intermédiaires, soient les échantillons notés $E1.0$ et $E2.0$. En polarisation directe, ces hétérostructures sont le siège de mécanismes de transport des porteurs de charge différents selon que la tension de polarisation appliquée est inférieure à $0,3$ volt ou comprise entre $0,3$ et 1 volts, et en fonction de la température. A titre d'exemple, nous avons pu montrer que dans le cas de l'échantillon $E2.0$, ces mécanismes de transport consistent essentiellement en des courants tunnel de type *Multi-Step-Tunneling-Capture-Emission model* (MSTCE) dans le domaine $0,3\text{ V} \leq V_a < 1\text{ V}$.

Enfin, nous nous sommes intéressés à la potentialité de ces hétérojonctions en tant que capteurs de gaz et avons procédé à des essais avec de l'éthanol. A tension de polarisation V_a fixe, nous avons pu montrer que les échantillons $E2.0$ et $E2.5$ correspondants aux plus forts débits A_r , étaient plus sensibles à l'exposition de volumes d'éthanol de plus en plus grands. Pour les autres échantillons, on remarque une quasi-saturation du courant lorsque le volume de vapeur augmente. Nous avons aussi essayé d'expliquer la physico-chimie de ce phénomène de détection de l'éthanol par la surface de contact (ZnO). Néanmoins, ces explications sont loin d'être satisfaisantes et d'autres études doivent être envisagées ; nous pensons notamment à des études de désorption en fonction de la température ou *exodiffusion*, pour identifier les espèces adsorbées à la surface de ZnO et interpréter de manière plus détaillée les résultats obtenus. De plus, il serait souhaitable d'envisager la poursuite de l'étude entamée dans le cadre de ce stage de master, pour optimiser les paramètres de dépôt en vue d'élaborer un matériau ZnO beaucoup plus adapté à la réalisation d'hétérojonctions performantes à usage de détecteur de gaz ou de cellule solaire.

Résumé

Le but de travail était de préparer puis de caractériser des hétérojonctions « $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$ », réalisées par dépôt de couches minces de ZnO par pulvérisation cathodique DC sur des substrats $p\text{-Si}$ de faible résistivité. Cette étude a été réalisée en faisant varier le débit d'argon lors du dépôt, entre 0,5 sccm et 2,5 sccm. Plusieurs propriétés physiques des couches minces de ZnO ont été analysées ; il s'agit des propriétés optiques, structurales et électriques. Les résultats obtenus montrent que les couches polycristallines de ZnO croissent suivant une structure cristalline hexagonale de type Wurtzite, et que la transmittance dans le domaine visible est comprise entre 77% et 83%. De plus, nous avons montré que le gap optique reste pratiquement constant indépendamment du débit d'argon ($E_g \approx 3,28 \text{ eV}$). Les mesures électriques nous ont permis d'étudier d'une part les propriétés électriques des couches de ZnO (en particulier l'évolution de la conductivité en fonction de la température, pour les différents débits d'Ar) et, d'autre part, les caractéristiques courant-tension des hétérojonctions $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$ élaborées, en fonction de la température ($I\text{-}V\text{-}T$) et pour différents débits d'Ar. Les résultats montrent que les couches de $n\text{-ZnO}$ relatifs aux débits intermédiaires (0,1 et 2,0 sccm) ont des énergies d'activation relativement faibles. Par ailleurs, l'évolution des caractéristiques courant-tension ($I\text{-}V\text{-}T$) dans deux domaines de polarisation différents, ont permis d'étudier les mécanismes de transport de ces hétérojonctions ; selon les domaines de température et de polarisation considérés, les mécanismes dominants peuvent être de type diffusion et/ou thermique, ou de type tunnel. Enfin, un test de détection d'éthanol a permis de montrer que pour certains débits d'Ar (c'est-à-dire des valeurs du rapport $[\text{Zn}]/[\text{O}]$) que les hétérojonctions étudiées présentaient une sensibilité assez élevée en tant que capteur de gaz. Il reste à expliquer dans le détail la physico-chimie du phénomène.

Mots clés : Pulvérisation cathodique DC ; ZnO ; hétérojonctions ZnO/Si ; capteur de vapeur $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$.

Abstract

The aim of the work was to prepare and then characterize "*n-ZnO / p-Si*" heterojunctions, produced by deposition of ZnO thin films by *DC sputtering* on low resistivity *p-Si* substrates. This study was realized by varying the flow of Argon during the deposition, between 0.5 *sccm* and 2.5 *sccm*. Several physical properties of ZnO thin films have been analysed, these are the optical, structural and electrical properties. The results obtained show that the ZnO polycrystalline layers grow in a Wurtzite hexagonal crystalline structure, and that the transmittance in the visible range is between 77% and 83%. In addition, we have shown that the optical gap remains almost constant independently of the argon flow ($E_g \approx 3.28$ eV). Electrical measurements allowed us to study firstly, the electrical properties of the ZnO layers (in particular the evolution of the conductivity in terms of temperature, for the different flows of Ar), and secondly, the current-voltage characteristics of the elaborated *n-ZnO / p-Si* heterojunctions, according to the temperature (*I-V-T*) and for different flows of Ar. The results show that the layers of *n-ZnO* relative at intermediate flow (0.1 and 2.0 *sccm*) and they have activation energies relatively low. Moreover, the evolution of current-voltage characteristics (*I-V-T*) in two different polarization domains, allowed to study the mechanisms of transport of these heterojunctions; according to the temperature and polarization domains considered, the dominant mechanisms can be diffusion and / or thermal type, or tunnel type. Finally, an ethanol detection test has shown that for some of Ar flow (i.e. values of the report $[Zn] / [O]$) that the heterojunctions studied had a high sensitivity as a gas sensor. It remains to explain in detail the physico-chemistry of the phenomenon.

Key words: *DC sputtering*; ZnO; ZnO / Si heterojunctions; C₂H₆O vapor sensor.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تحضير ودراسة خصائص الوصلة الغير متجانسة "أكسيد الزنك / السيليسيوم" التي تنتج عن ترسب الشرائح الرقيقة من ZnO باستعمال تقنية الطلاء بالرش الكاثودي *DC sputtering* على مساند *p-Si* منخفضة المقاومة. تم تحقيق هذه الدراسة عن طريق تغيير تدفق الأرجون أثناء الترسيب ، بين *0.5 sccm* و *2.5 sccm*. تم تحليل العديد من الخصائص الفيزيائية للشرائح الرقيقة ZnO ، وهذه الخصائص هي البصرية والبنوية والكهربائية. تظهر النتائج المُحصَل عليها أن شرائح ZnO المتعددة التبلور تتزايد وفق بنية بلورية سداسية من نوع *Wurtzite* ، وأن النفاذية في المجال المرئي تتراوح بين 77 ٪ و 83 ٪. إضافة إلى ذلك، لاحظنا استقرار طاقة الفجوة البصرية واستقلالها عن تدفق الأرجون ($E_g \approx 3.28 \text{ eV}$). سمحت لنا القياسات الكهربائية من جهة بدراسة الخواص الكهربائية لشرائح ZnO (على وجه الخصوص زيادة الناقلية بدلالة درجة الحرارة ، لتدفقات المختلفة لـ *Ar*) ، ومن جهة أخرى سمحت لنا بدراسة مميزات المنحنيات " التيار الكهربائي – التوتر الكهربائي " للوصلة الغير متجانسة *n-ZnO / p-Si* وذلك ضمن مجالات متباينة من درجة الحرارة (*I-V-T*) وتدفقات مختلفة من *Ar*. أظهرت النتائج أن شرائح *n-ZnO* تتعلّق بمستوى التدفق المتوسط (*0.1* و *2.0 sccm*) ولديها طاقة تنشيط منخفضة نسبياً. علاوة على ذلك ، تطور خصائص المنحنيات (*I-V-T*) في مجالين مختلفي الإستقطاب، مكّنتنا من دراسة آليات الحركة عبر هذه الوصلة الغير متجانسة؛ وفقاً لمجالات درجة حرارة واستقطاب مُعَيّنة، الآليات السائدة قد يكون من نوع: الانتشار و / أو الحراري ، أو من نوع التنقل عبر النفق. وأخيراً، أظهر اختبار كشف الإيثانول أنه بالنسبة لتدفقات معينة من *Ar* (أي قيم النسبة $[Zn]/[O]$) أن دراسة الوصلة الغير متجانسة أظهرت حساسية عالية إلى حد ما في عملها كجهاز استشعار الغاز. يبقى أن نشرح بالتفصيل الخصائص الكيميائية والفيزيائية لهذه الظاهرة.

كلمات مفتاحية: *sputtering DC* ، أكسيد الزنك ، الوصلة الغير متجانسة *ZnO / Si* ، حساسية بخار C_2H_6O .