

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE-

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre:
Série:

THESE

Présentée pour obtenir le Diplôme de Magister
En physique du solide

THEME

**EFFET DE L'HYDROGENE SUR LES DEFAUTS
PONCTUELS DANS CdTe ET CdZnTe.**

OPTION
SEMI-CONDUCTEURS

PAR

BOUDAIRA RADIA

Devant le jury:

Président:	S. SAHLI	Prof	Univ. Mentouri
Rapporteur:	K. GUERGOURI	Prof	Univ. Mentouri
Examineurs:	M. BENOAKTA	M.C	Univ. Mentouri
	A. MAHDJOUR	M.C	Univ. Oum El Bouaghi
	A. ZAMOUCHE	M.C	Univ. Mentouri

Soutenue le : 24/09/2001

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE-

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre:
Serie:

THESE

Présentée pour obtenir le Diplôme de Magister
En physique du solide

THEME

**EFFET DE L'HYDROGENE SUR LES DEFAUTS
PONCUELS DANS CdTe ET CdZnTe.**

OPTION
SEMI-CONDUCTEURS

PAR

BOUDAIRA RADIA

Devant le jury:

President:	S. SAHLI	Prof	Univ. Mentouri
Rapporteur:	K. GUERGOURI	Prof	Univ. Mentouri
Examineurs:	M.BENOUAKTA	M.C	Univ. Mentouri
	A. MAHDJOUR	M.C	Univ. Oum El Bouaghi
	A. ZAMOUCHE	M.C	Univ. Mentouri

Soutenue le :

DEDICACES

AUX ÊTRES LES PLUS CHERS ET LES PLUS PRÉCIEUX :

MA MÈRE ET MON PÈRE

AMES SŒURS :

HOURIA, NADIA, SAFIA ET FÈTH EL ZAHER

AMES FRÈRES :

TOUFIK, HACEN ET ABD EL KADER

A MES NEVEUX :

ABD ELAH, ZAKARYA ET ABD EL KARIM

A MES BEAUX PARENTS

A MON MARI :

CHERIBET RABEH

A MA TOUTE PETITE FILLE

ASMA

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au laboratoire de Physique- chimie des Semiconducteurs de l'université Mentouri de Constantine.

*J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur **K.Guergouri**, Professeur à l'université Mentouri, qui m'a initié à la recherche. Il a été pour moi un guide efficace et je lui dois beaucoup pour sa grande patience ainsi que pour les précieux conseils qu'il m'a donnés, en particulier lors de la lecture de mon manuscrit.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur **S. Sahli**, Professeur à l'université Mentouri d'avoir accepté de présider le jury de soutenance.*

*Je suis sensible à l'honneur que me feront madame **M. Benouakta**, Maître de conférences à l'université Mentouri, monsieur **A. Mahdjoub**, Maître de conférences à l'université d'Oum El Bouaghi, ainsi que monsieur **A. Zamouche**, Maître de conférences à l'université Mentouri, en acceptant de participer au jury.*

*J'adresse également mes remerciements à Messieurs: **A. Djemel**, **M. S. Aida**, **M.S. Ferrah**, **A. Chari**, **N. Brihi**, **A. Teyar** et **B. Boudine**.*

*Je ne saurais oublier mes amies : **Nadjet Aklouche**, **Fatima Zohra Mezahi**, **Ghania Azzouzi**, **Samia Amourache**, **Leila Khaffalah**, **Chahinez Harkati**, **Hadda Sahraoui**, **Samia Boudine**, **Souad Boulanacer**, **Samira Zermene** et **Assia Abdelaoui** pour l'ambiance amicale et fraternelle qu'ils ont créés.*

*J'exprime toute ma gratitude à mes collègues : **A. Bouguerra**, **I. Zerouk**, **C. Taieg**, **A. Mosbah**, **M. Benkahoul**, **O. Bourbia**, **R. Boudchicha** et **N. Mohamdioua** pour leur sympathie durant la réalisation de cette thèse.*

*Je ne peux en aucun cas oublier mes amies de graduation : **Nadia K.**, **Amel I. Sihem B.**, **Souheila G.**, **Fatima Zohra K.** et **Zoheira G.***

Enfin, j'adresse tous mes remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin dans la réalisation de cette thèse.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1: CONCEPTS GENERAUX SUR LE MATERIAU CdTe	
1-1 Proprietés générales de CdTe	3
1-1-1 Structure cristalline	3
1-1-2 Proprietes optiques et électriques	6
1-1-3 Proprietes plastiques	6
1-2 Différents types de défauts dans CdTe	6
1-2-1 défauts plans	11
1-2-1-1 macles	11
1-2-1-2 joints et sous-joints de grain	11
1-2-2 Défauts linéaires (les dislocations)	11
1-2-3 Défauts ponctuels	11
1-2-3-1 Défauts extrinsèques	11
1-2-3-2 Défauts intrinsèques	13
1-3 Diagrammes de phase	13
1-3-1 Diagramme de phase "composition – température" de CdTe	13
1-3-2 Diagramme de phase "pression – température"	13
1-4 Technique de croissance	13
1-4-1 Methode THM (Travelling Heater Method)	16
1-4-2 Technique de Bridgman	16
1-5 Contacts électriques sur CdTe	19
1-5-1 Etude theorique du contact métal – semi-conducteur	19
1-5-1-1 Contact redresseur	21
1-5-1-1-a Contact redresseur idéal	21
1-5-1-1-b Contact redresseur réel et la notion d'états de surface	22
1-5-1-2 Différents modèles expliquant le contact redresseur	23
1-5-1-2-a Modèle de Shottky-Mott	23
1-5-1-2-b Modèle de Bardeen	23
1-5-1-2-c Modèle de Cowley-Szé	24

I-5-1-3 Contact ohmique	25
I-5-2 Réalisation des contacts sur CdTe	26
I-6 Techniques d'hydrogénation	26
I-6-1 Hydrogénation par plasma Radio – fréquence (R.F)	27
I-6-2 Recuit thermique sous atmosphère d'hydrogène	28
I-6-3 Incrustation d'hydrogène	28
I-6-4 Implantation d'hydrogène	28

CHAPITRE II : PREPARATION DES ECHANTILLONS ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

II-1 Description des échantillons	29
II-2 Préparation des échantillons	29
II-2-1 Polissage mécanique	29
II-2-2 Polissage mécano-chimique	29
II-3 Réalisation des contacts	30
II-3-1 Contact sur CdZnTe de type p	30
II-3-2 Contact sur CdTe de type n	32
II-4 Méthodes de caractérisation	33
II-4-1 Caractérisation électrique	33
II-4-1-1 Caractéristique courant – tension	33
II-4-1-2 Caractéristique capacité – tension	35
II-4-2 Caractérisation optique	37
II-4-2-1 Photoluminescence	37
II-4-2-2 Spectroscopie UV-Visible	40
II-4-2-3 Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR)	41
II-5 L'hydrogénation	43

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III-A CdTe de type n	44
III-A-1 Introduction	44
III-A-2 Etude de la polarité	44
III-A-2-1 Propriétés électriques	44
III-A-2-2 Propriétés de photoluminescence	46
III-A-3 Etude de l'effet de l'hydrogène	50
III-A-3-1 Propriétés électriques	50
III-A-3-2 Propriétés de photoluminescence	51
III-A-3-3 Mesure par spectroscopie UV-Visible	55
III-A-3-4 Mesure par absorption I.R	55
III-B CdZnTe de type p	59
III-B-1 Introduction	59
III-B-2 Influence de la polarité	59
III-B-3 Etude de l'effet de l'hydrogène	62
III-B-3-1 Propriétés électriques	62
III-B-3-2 Propriétés de photoluminescence	65
III-A-3-3 Mesure par spectroscopie UV-Visible	68
III-A-3-4 Mesure par absorption I.R	70
CONCLUSION GENERALE	73
REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES	77

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION

Le tellure de cadmium est l'un des composés les plus connus de la famille II-VI, il possède des propriétés spécifiques, qui rendent son utilisation indispensable pour un grand nombre d'applications industrielles telles que : la réalisation de détecteur IR ou détecteur nucléaire des rayonnements X et γ , son utilisation autant que substrat pour l'épitaxie de CdHgTe, et aussi en imagerie X comme moyen de protection.

L'emploi de ce matériau dans de multiples domaines d'applications nécessite une bonne maîtrise des moyens susceptibles d'améliorer ses qualités cristallines et de résoudre les problèmes liés aux défauts natifs.

D'une part, l'incorporation du zinc dans CdTe a mené à des résultats satisfaisants concernant l'amélioration de sa qualité cristalline, en particulier l'alliage $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ dont le paramètre de maille s'adapte avec celui du matériau $\text{Cd}_{0.7}\text{Hg}_{0.3}\text{Te}$, qui présente un grand intérêt pour la détection de l'infrarouge.

D'autre part, plusieurs recherches ont montré que l'introduction de l'hydrogène dans les matériaux semi-conducteurs causait des changements significatifs dans les propriétés électroniques de ces matériaux. L'hydrogène est capable de réduire l'activité électronique des donneurs et des accepteurs peu profonds et de passiver divers centres profonds liés à des défauts natifs ou à des impuretés.

Dans le but d'analyser l'influence de l'hydrogène sur les défauts ponctuels présents dans n-CdTe et p-CdZnTe, nous avons entrepris cette étude.

Nous avons réparti le mémoire en trois chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique concernant les propriétés physiques de CdTe, les contacts électriques, et les différentes techniques d'hydrogénation

Le deuxième, regroupe les méthodes de caractérisation que nous avons utilisé pour réaliser ce travail, et qui sont respectivement: les mesures électroniques I(V) et C(V), la photoluminescence (PL), la spectroscopie UV- visible et la spectroscopie d'absorption IR

Les résultats obtenus et leurs interprétations sont présentés dans le troisième chapitre

Enfin, ce travail est terminé par une conclusion générale qui fait ressortir les principaux résultats de cette étude.

CHAPITRE I

CONCEPTS GENERAUX SUR LE
MATERIAU CdTe

I-1 Propriétés générales de Cd Te

I-1-1 Structure cristalline

le tellure de cadmium (CdTe) est un composé semi-conducteur de la famille II-VI, pouvant cristalliser soit dans la structure sphalérite (Blende de Zinc [cfé]), soit dans la structure wurtzite (hexagonale) (Fig I-1-a,b) [1].

La structure sphalérite est la plus stable à la pression atmosphérique, elle est constituée de deux sous-reseaux cubiques à faces centrées [cfé], l'un est constitué d'atomes Cd, l'autre d'atomes Te, décalés l'un par rapport à l'autre du quart de la diagonale principale. La maille élémentaire contient quatre molécules CdTe ayant pour coordonnées (Fig I-2):

Cd : $(0,0,0)$, $(0,1/2,1/2)$, $(1/2,0,1/2)$, $(1/2,1/2,0)$.

Te : $(1/4,1/4,1/4)$, $(1/4,3/4,3/4)$, $(3/4,1/4,1/4)$, $(3/4,3/4,1/4)$.

Chaque atome de Cd (Te) a une coordination tétraédrique avec ses quatre atomes de premiers voisins Te (Cd) (Fig I-2). CdTe appartient au groupe ponctuel $\bar{F} 4 3m$, il a :

- 3 axes, $\langle 100 \rangle$, ayant une symétrie d'ordre quatre, plus une inversion par rapport à l'origine, ce type de symétrie est noté A_4 .
- 4 axes, $\langle 111 \rangle$, ayant une symétrie d'ordre trois et dont la notation est A_3 .
- 6 miroirs m qui sont les plans $\{110\}$.

Au total 24 opérations de symétrie, que ce soit une translation autour d'un axe ou une inversion par rapport à un point, laissant la structure cristalline de CdTe invariante. La figure I-3 présente le modèle atomique de la structure blende de Zinc, les surfaces $\{111\}$ terminées par les atomes du groupe II (Cd) sont désignées par surfaces (111) ou surfaces A, et celles terminées par les atomes du groupes VI (Te) sont désignées par surfaces $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ ou surfaces B.

La structure sphalérite n'a pas un centre de symétrie, elle confère au matériau une polarité cristallographique le long de l'axe $\langle 111 \rangle$ et entraîne, de ce fait, une variation des propriétés physiques et chimiques des faces (111) et $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ [1,2].

CdTe possède une des plus fortes ionicités des composés II-VI, elle est estimée à environ 72% [3].

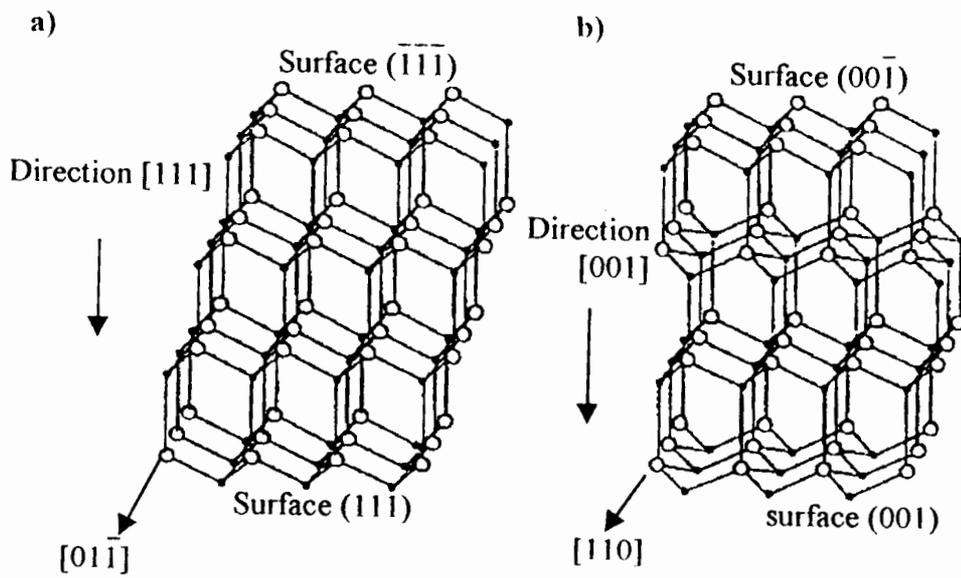


Fig I-1-a-b Les structures sphalérites (a) et wurtzite (b) de CdTe observées dans les directions normales à $[0\bar{1}\bar{1}]$ et $[110]$

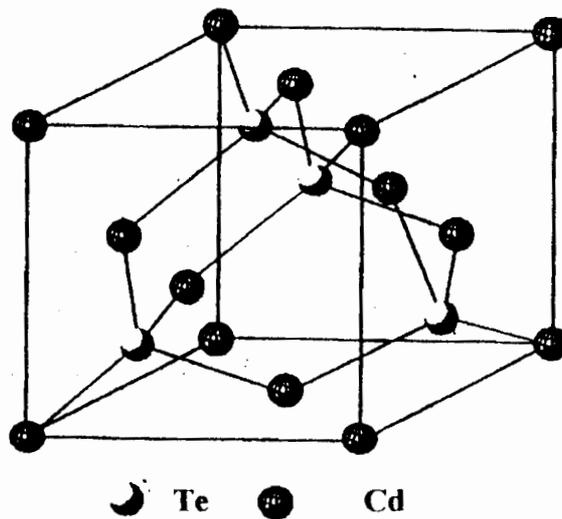


Fig I-2 Maille élémentaire de la structure de CdTe (blende de zinc)

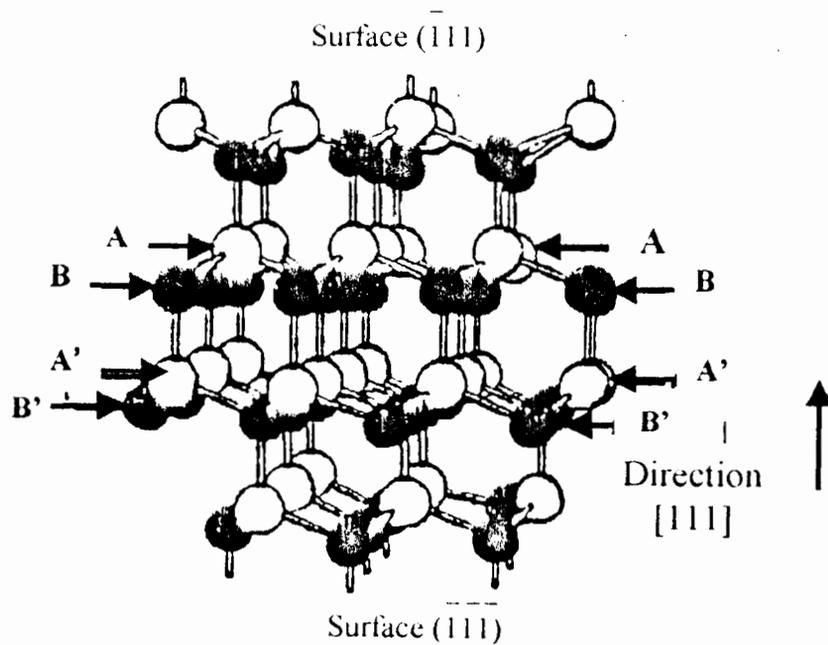


Fig1-3: La structure blende de Zinc vue à partir de la normale à la direction $\langle 111 \rangle$

I-1-2 Propriétés optiques et électriques

CdTe est un semiconducteur à gap direct, sa structure de bande est montrée sur la (Fig I-4) [1], elle lui permet des transitions verticales radiatives entre la bande de valence et la bande de conduction (Fig I-5-a). Il présente une large bande interdite, d'environ 1.51 eV à température ambiante, ce qui lui donne un seuil d'absorption optique dans le domaine infrarouge.

L'incorporation de zinc donne au gap une variation linéaire en fonction de la concentration (Fig I- 6) [4].

CdTe peut présenter les deux types de conductivité n ou p; leur obtention, facile à contrôler, justifie les multiples applications de ce matériau dans le domaine de l'opto-électronique, notamment en détection infrarouge et en tant que substrat pour l'épitanie des couches de CdHgTe. Le changement de type est aussi possible, notamment sous atmosphère de Cd [5,6].

I-1-3 Propriétés plastiques

CdTe est un matériau plastique à température ambiante [7] et même à températures plus basses [8]. Les scissions résolues sont d'environ 25 MPa et 40 MPa avec pré-déformation à 300°K et sans pré-déformation à 220°K respectivement.

Le tableau I-1 résume les différentes données nécessaires à la connaissance des propriétés physiques de CdTe.

I-2 Différents types de défauts dans CdTe

Dans un cristal, quelque soit sa pureté ou sa qualité cristalline, il est impossible d'éliminer totalement les défauts. Un cristal de mauvaise qualité contient l'ensemble des défauts suivants:

- défauts plans (macles, joints et sous-joints de grains)
- défauts linéaires (dislocations)
- défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étrangers)

Nous donnerons ci-dessous un aperçu sur les différents défauts présents dans CdTe. Nous allons nous intéresser plus particulièrement aux défauts ponctuels qui jouent un rôle important

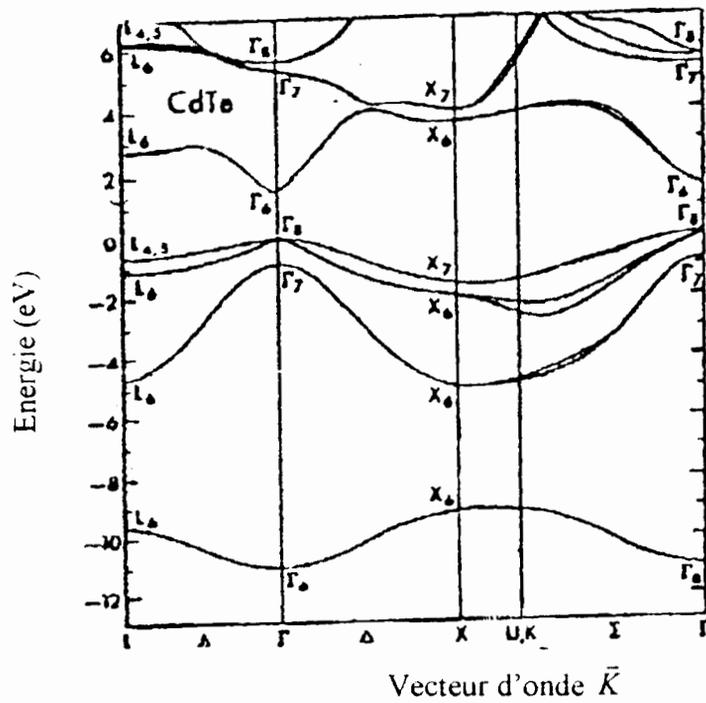


Fig1-4: La structure de bande électronique de CdTe dans la direction de la symétrie principale.

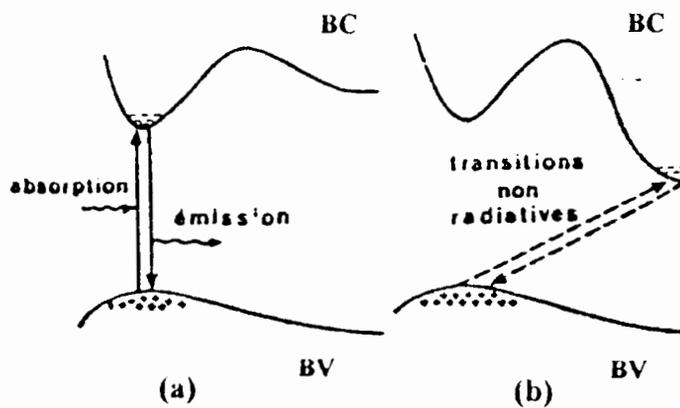


Fig1-5 : Transition électroniques entre les extrémas des bandes de valence et de conduction
 (a) semiconducteur à gap direct, les transitions sont verticales (radiatives).
 (b) semiconducteur à gap indirect, les transitions sont obliques(non radiatives).

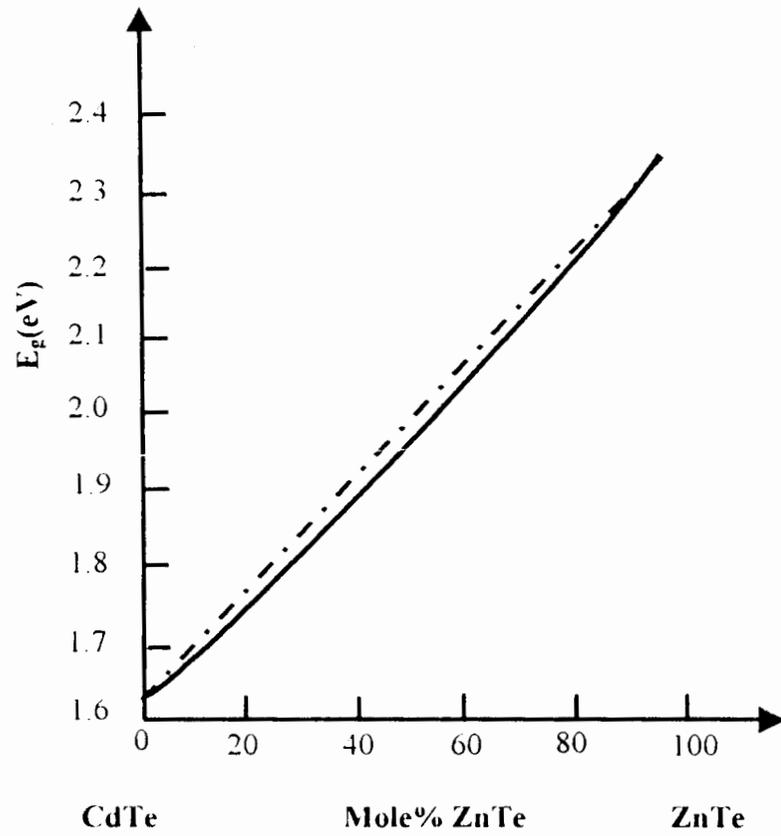


Fig1-6 Dépendance de la largeur de la bande interdite E_g en fonction de la composition (% en mole de ZnTe) dans un mélange cristallin de ZnTe-CdTe à 4.2°K.

TABLAU I-1. PROPRIETES PHYSIQUES DE CdTe

PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES ET ENERGETIQUES		
Grandeur	Symbole (unité)	Valeur
Paramètre de maille	a (Å°)	6.48
Longueur de liaison	L _{CdTe} (Å°)	2.81
Plan de clivage	(110)	
Nombre de molécules CdTe par cellule		4
Concentration volumique de Cd (ou Te)	c (cm ⁻³)	1.469×10 ²³
Numéro atomique de Cd	Z _{Cd}	48
Masse atomique de Cd	M _{Cd} (g/mole)	112.4
Energie de migration d'atome de Cd	H _{Cd} (eV)	5.6
Numéro atomique de Te	Z _{Te}	52
Masse atomique de Te	M _{Te} (g/mole)	127.6
Energie de migration d'atome de Te	H _{Te} (eV)	7.8
Affinité électronique	χ (eV)	4.28
Ionicité	f _i	0.72
PROPRIETES ELECTRONIQUES		
Largeur du gap (2°K)	E _g (eV)	1.606
Largeur du gap (300°K)	E _g (eV)	1.50 ± 0.02
Dépendance de E _g avec la température	E _g (eV/deg.K)	-5.6 × 10 ⁻⁴
Mobilité maximale des électrons (300°K)	μ _e (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)	1200
Mobilité maximale des trous (300°K)	μ _t (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)	80
Durée de vie moyenne de porteurs minoritaires (e ou t)	τ (s)	10 ⁻⁶
Masse effective des électrons	m _{eff^e} (m ₀)	0.096
Masse effective des trous	m _{eff^t} (m ₀)	0.60
Densité d'états dans la bande de conduction (300°K)	N _c (cm ⁻³)	7.46×10 ¹⁴
Densité d'états dans la bande de valence (300°K)	N _v (cm ⁻³)	1.16×10 ¹⁹
Vitesse thermique des électrons (300°K)	v _e (cm.s ⁻¹)	3.7×10 ⁷
Vitesse thermique des trous (300°K)	v _t (cm.s ⁻¹)	1.5×10 ⁷

Densité des porteurs intrinsèques (300°K)	n_i (cm ⁻³)	6.9×10^5
Resistivité maximale pratique(à 300°K)	ρ (Ω .cm)	10^9
Resistivité théorique (à 300°K)	ρ_{th} (Ω .cm)	10^{11}
PROPRIETES THERMIQUES		
Température de fusion	T_f (°c)	1092
Densité	d (g cm ⁻³)	5.85
Conductivité thermique	(W.cm ⁻¹ .K ⁻¹)	0.075
Chaleur spécifique (à 300°K)	C (cal.g ⁻¹ .K ⁻¹)	0.44
Coefficient de dilatation thermique(à 300°K)	(K ⁻¹)	4.96×10^{-6}
PROPRIETES OPTIQUES		
Réflexivité à 10.6 μ m	r	20.7%
indice de réfraction à 10 μ m	n	2.67
Constante diélectrique optique	ϵ_r	7.15
Constante diélectrique statique	ϵ_s	10.3

dans les propriétés électriques et optiques du matériau, et qui feront l'objet principal de l'étude entreprise dans cette thèse.

1-2-1 Défauts plans

1-2-1-1 Macles

Le maclage est un phénomène qui se produit dans la plupart des semiconducteurs ; il pose un problème surtout pour les composés II-VI. Le maclage est lié à la nature ionique des liaisons chimiques du matériau, il ne peut être totalement éliminé qu'en changeant l'ionocité du matériau [9]. Les joints de macles se forment durant la croissance du cristal à cause des accidents provoqués à l'interface liquide-solide, leurs densité dépend du choix de la méthode de croissance ainsi que des paramètres de croissance propres à cette méthode [10].

1-2-1-2 Joints et sous-joints de grains

La taille des grains est liée à la technique de croissance et à l'optimisation de ses paramètres. La technique de Bridgman permet d'avoir de gros grains, comparée aux autres méthodes de croissance en phase liquide [11].

1-2-2 Défauts linéaires (Dislocations)

Les dislocations existantes dans CdTe sont créées lors de la croissance du matériau, et leurs densité peut être contrôlée en agissant sur les paramètres de croissance ou par adjonction d'impuretés comme Zn [11]. Elles peuvent être aussi créées artificiellement par déformation plastique, elles agissent sur les propriétés électriques et optiques du matériau [12].

La figure 1-7 obtenue par cathodoluminescence résume l'ensemble des défauts plans et linéaires pouvant exister dans CdTe.

1-2-3 Défauts ponctuels

1-2-3-1 Défauts extrinsèques

Ce sont les atomes étrangers ou impuretés, qui ont la possibilité d'introduire des niveaux d'énergie dans la bande interdite et d'être par la suite à la base des changements dans les propriétés optiques et électriques [13,14].

Le dopage des semi-conducteurs; qui est l'introduction volontaire d'impuretés en site substitutionnel, donne deux comportements électriques différents, accepteurs ou donneurs, donc respectivement deux conductivités; type p ou type n.

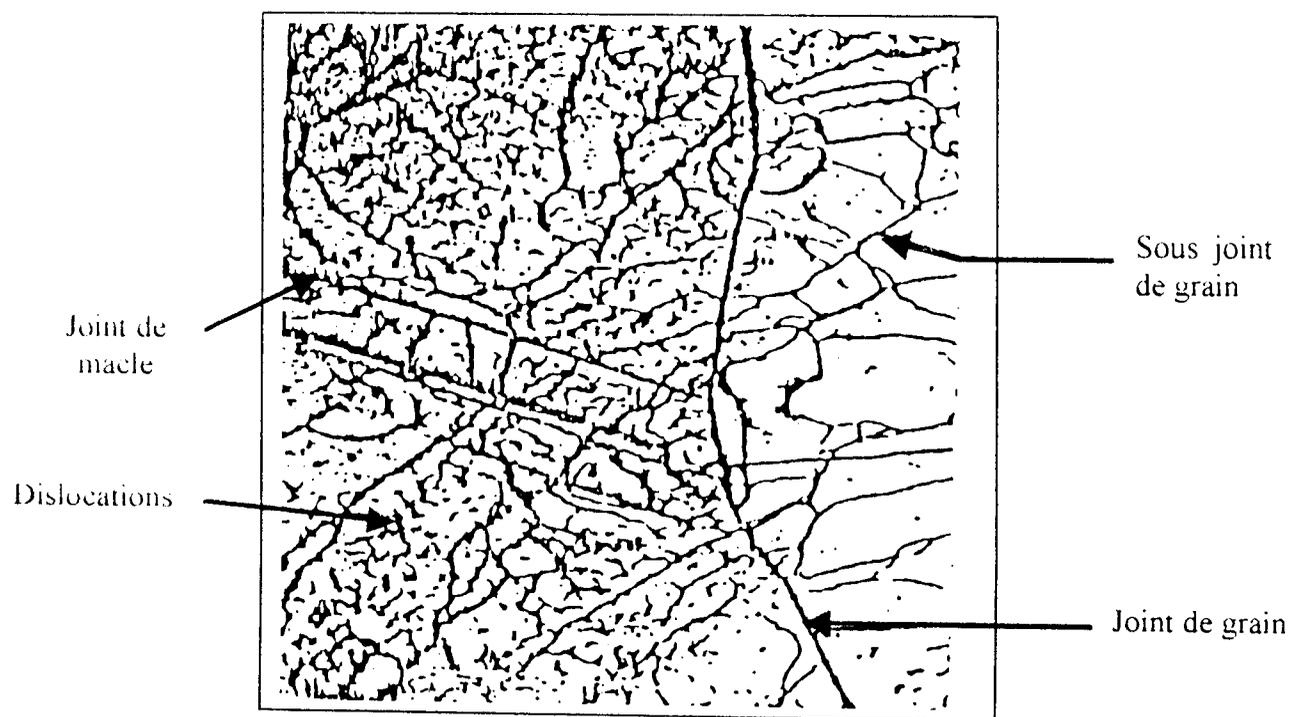


Fig 1-7 : Les différents défauts pouvant exister dans CdTe, obtenus à partir des images de cathodoluminescence.

Comme la majorité des semi-conducteurs de la famille II-VI, le dopage de type n de CdTe, peut être obtenu par substitution d'un élément de la colonne III (Al, Ga, In) en site cadmium ou d'un élément de la colonne VII (Cl, I, Br) en site tellure.

Le dopage p du matériau se fait par la substitution à des atomes de tellure du réseau des atomes d'éléments de la colonne Vb (As, P, N) ou en substituant au cadmium des éléments de la colonne Ia (Li, Na) qui se comportent comme des accepteurs.

1-2-3-2 Défauts intrinsèques

Ce sont les lacunes et les interstitiels, qui introduisent pour les matériaux II-VI des niveaux d'énergie dans le gap. Les lacunes d'anions VI, telle la lacune de tellure (V_{Te}), et les interstitiels de cadmium (Cd_i) agissent en donneurs. Inversement, les lacunes de cations (V_{Cd}) et les interstitiel de tellure (Te_i) présentent un comportement d'accepteurs dans CdTe [15].

La (Fig 1-8) montre certains niveaux d'énergie associés à des défauts ponctuels dans CdTe à température ambiante.

1-3 Diagrammes de phase

1-3-1 Diagramme de phase "composition-température" de (CdTe)

La (Fig 1-9) donne l'allure du diagramme de phase composition-température. Le point de fusion maximal est de $1092 \pm 1^\circ\text{C}$ pour la composition stœchiométrique CdTe. Il comporte deux paliers eutectiques à $324 \pm 2^\circ\text{C}$ du côté riche en Cd et à $449 \pm 2^\circ\text{C}$ du côté riche en Te [1]. On constate clairement que le diagramme présente une dissymétrie ; la température du début de cristallisation décroît plus vite du côté tellure.

1-3-2 Diagramme "pression-température"

La connaissance du diagramme température-pression ou ligne des trois phases (Fig 1-10) est indispensable pour contrôler les conditions d'élaboration des cristaux [1].

1-4 Techniques de croissance

Plusieurs techniques de croissance ont été développées en raison d'obtenir de gros monocristaux de CdTe, tout en améliorant leur qualité cristalline. Ces techniques appartiennent à l'une des trois méthodes suivantes:

Bande de conduction		
$E_c - 0.014 \text{ eV}$	_____	In, Al, Cl
$E_c - 0.08 \text{ eV}$	=====	$(V_{Cd}^{2-} 2D^+)^a$
0.6 - 0.9 eV	=====	Tu_j^x, V_{Cd}^{2-}
0.3 - 0.4 eV	=====	Cu, Ag, Au
0.14 - 0.17 eV	=====	$(V_{Cd}^{2-} D^+)^a$
0.03 eV	=====	P, Li, Na
Bande de valence		

Fig I-8 Niveaux des défauts présents dans la bande interdite de CdTe (à température ambiante)

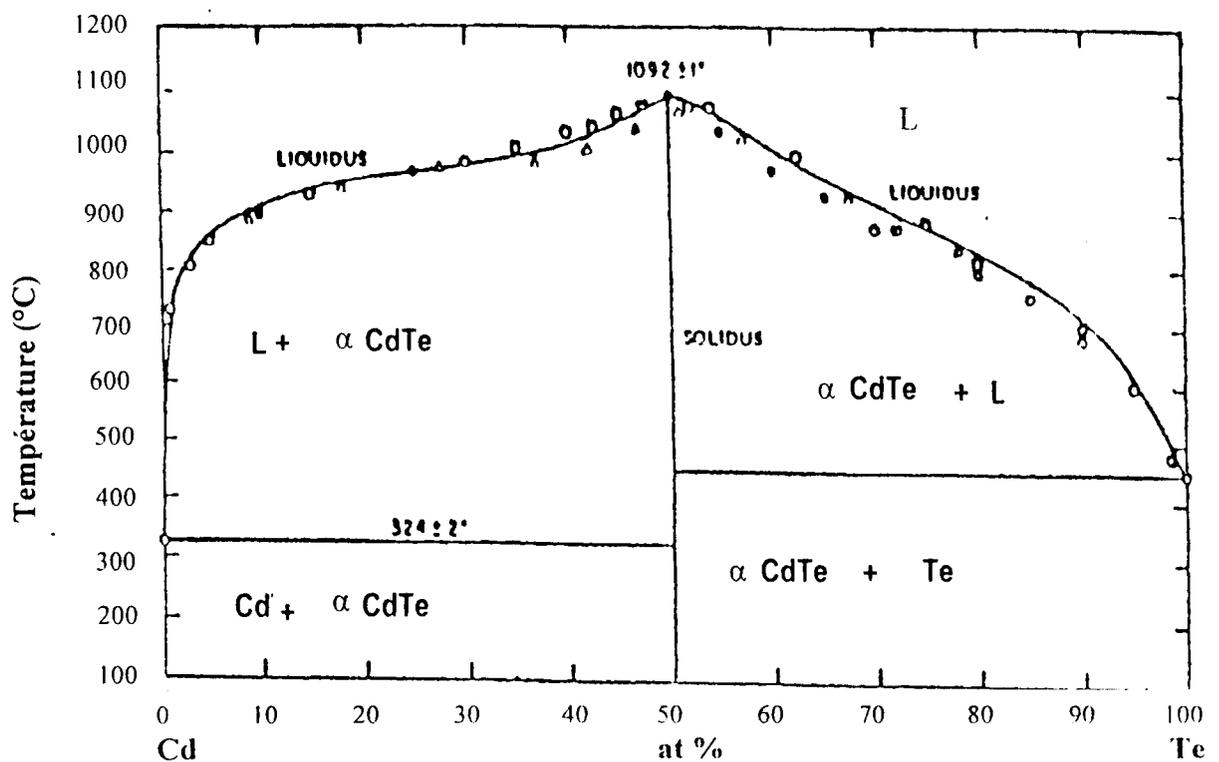


Fig I -9 : Diagramme de phase de CdTe

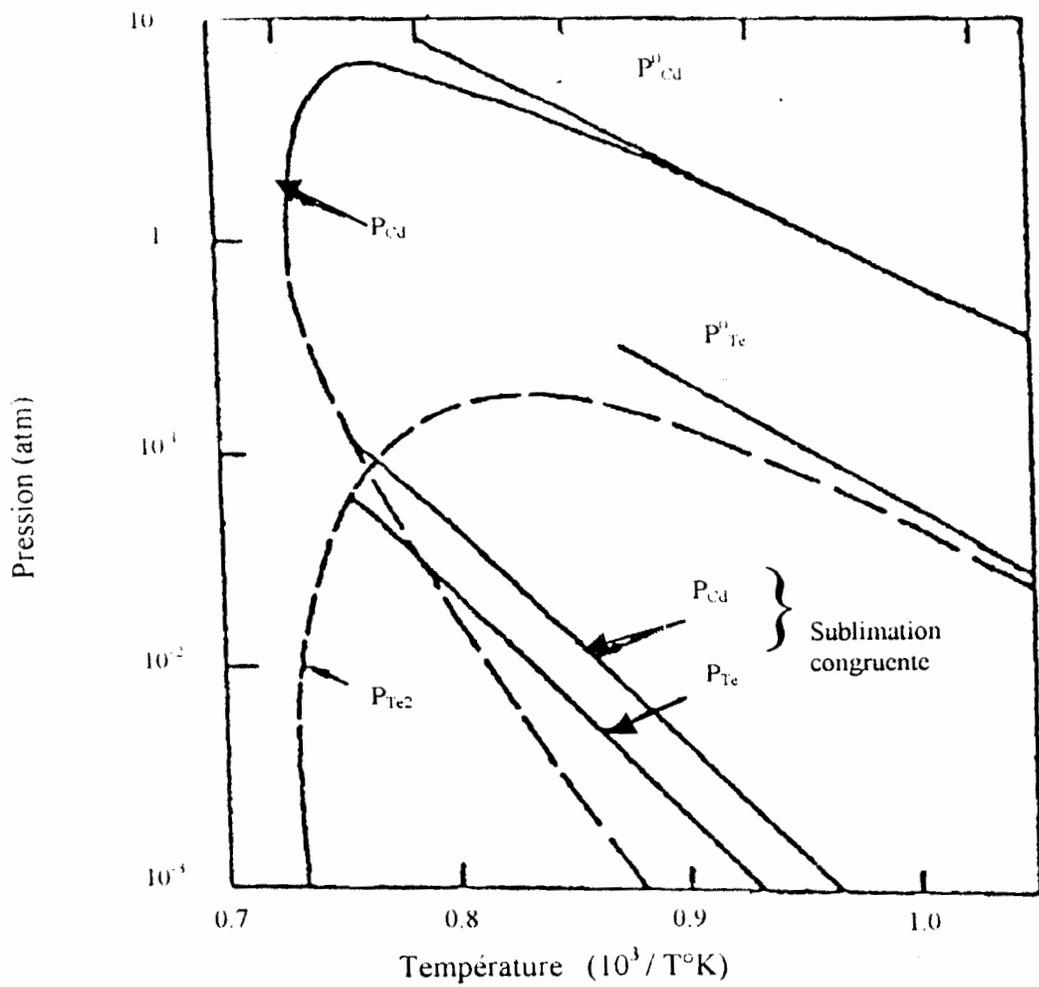


Fig10: Diagramme de phase (Pression-Température) de CdTe.

- La croissance à partir d'un liquide stœchiométrique, permet de réaliser de gros monocristaux dans un intervalle de temps assez court. Cependant, le point de fusion congruent étant élevé (1092°C), une contamination par les creusets de quartz à haute température s'avère difficile à éviter.

- La croissance à partir de solutions riches en Te permet d'abaisser considérablement la température de croissance. Elle est couramment utilisée, et consiste en deux techniques principales que nous décrirons plus loin.

- La croissance en phase vapeur (sublimation, transport chimique (CVD)) est rarement utilisée à cause de la faible vitesse de croissance et de la petite taille des cristaux obtenus.

1-4-1 Méthode THM (Travelling heater method)

La croissance par THM consiste en la migration d'une zone de solvant à travers un matériau source constitué par exemple d'un barreau de cadmium de diamètre et de masse appropriés, entouré de petits morceaux de tellure (Fig I-11) [16,17]. Le passage de la zone de solvant à travers cette charge, à une température plus basse que le point de fusion du matériau, provoque une synthèse fractionnée du composé en solution dans le tellure, ainsi que sa purification. En fait, le profil de température du four montre que la zone solvant doit présenter deux interfaces ayant des températures différentes : une interface supérieure, de température plus élevée, appelée interface de dissolution, et une interface inférieure, de température plus basse, ou interface de cristallisation. La différence de température entre les interfaces résulte du déplacement relatif four/ampoule.

Cette méthode a deux avantages : premièrement, elle permet de réduire largement la température de cristallisation au-dessous du point de fusion du composé, ainsi que la pression de vapeur des éléments de synthèse ; éliminant ainsi leurs évaporation, deuxièmement elle permet d'avoir un matériau de grande pureté à cause de la grande solubilité des impuretés dans la zone solvant de tellure. Malheureusement cette technique donne des monocristaux de petite taille avec un risque de précipitation de tellure. Aussi elle présente une vitesse de croissance très faible.

1-4-2 Technique de Bridgman

La technique de Bridgman est basée sur le principe de la migration de l'ampoule contenant CdTe suivant un gradient de température (fig I-12). Un réservoir de cadmium

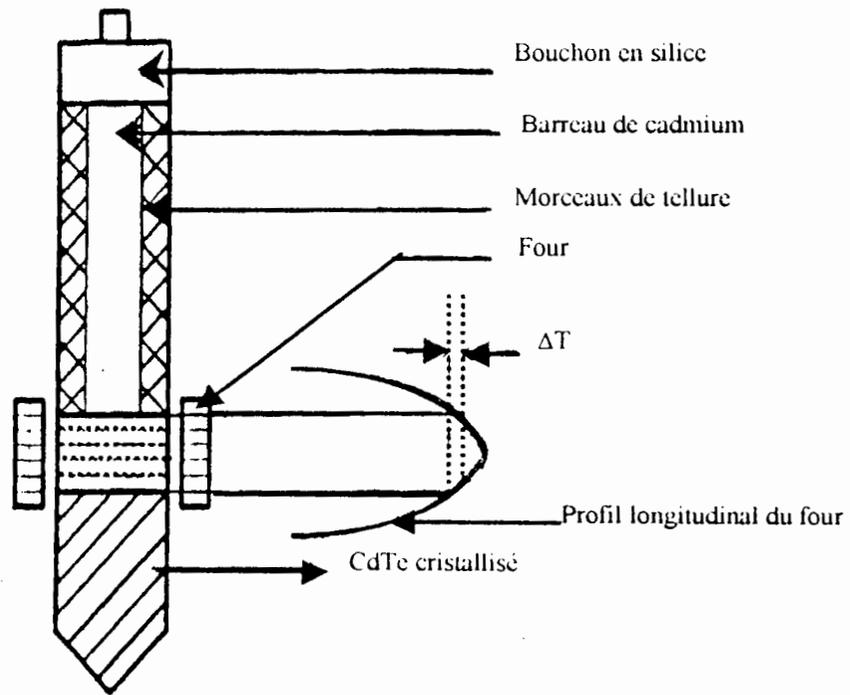
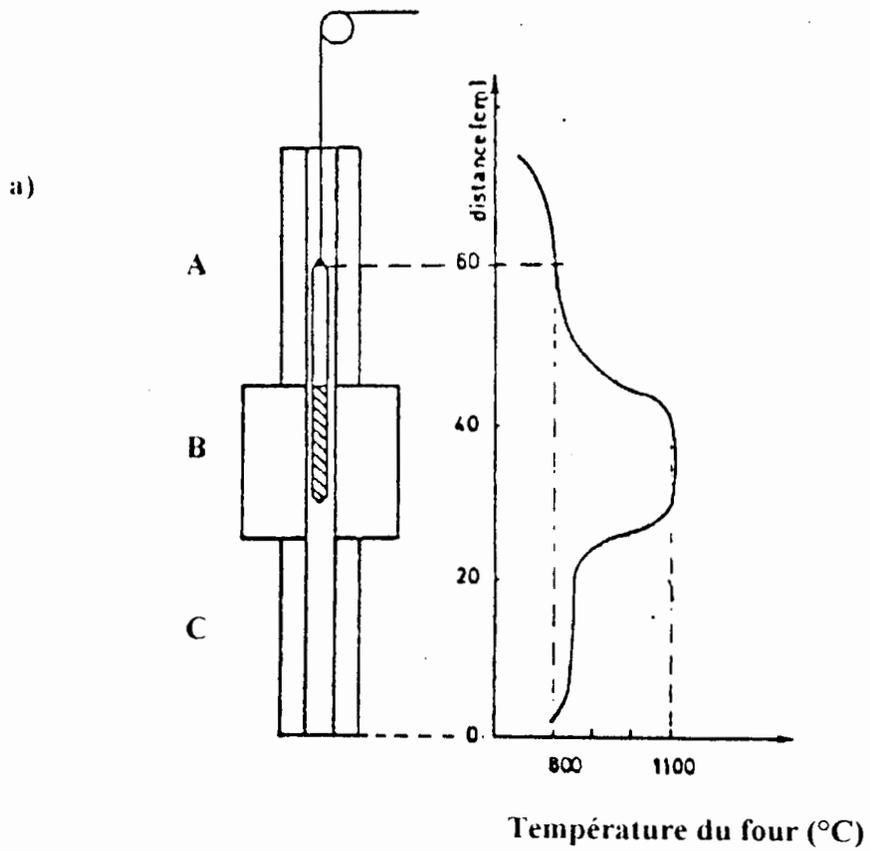


Fig 1-11 : Schéma représentant le principe de la méthode de croissance T.H.M.



ABC : Fours

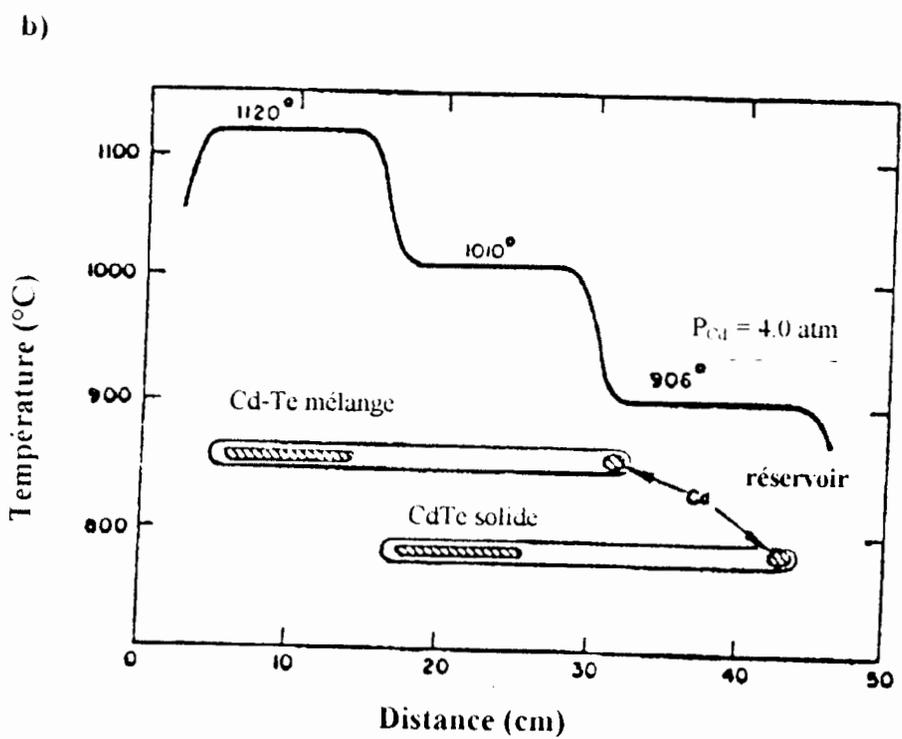


Fig 1-12 : Méthode de croissance Bridgman : a) Vertical, b) Horizontale

(ou de tellure) doit être présent en haut de l'ampoule soumise à un point froid pour réguler la pression de vapeur de cadmium afin d'accomplir une croissance homogène.

Dans cette technique, deux configurations sont adoptées ; l'une consiste en la translation verticale de l'ampoule (Bridgman verticale) l'autre à la translation horizontale (Bridgman horizontale) (Fig I-12-a,b). La technique Bridgman verticale présente certains inconvénients liés au fait de la séparation des trois phases solide-liquide-vapeur qui induit un équilibre thermodynamique difficile à atteindre et soumet l'interface de croissance au poids du liquide. On retrouve enfin une concentration élevée de dislocations.

Ces différents problèmes sont éliminés en utilisant la technique de Bridgman horizontale, du fait que le solide présente une surface libre, c'est à dire sans contact directe avec le récipient.

I-5 Contacts électriques sur CdTe

I-5-1 Etude théorique du Contact métal-semiconducteur

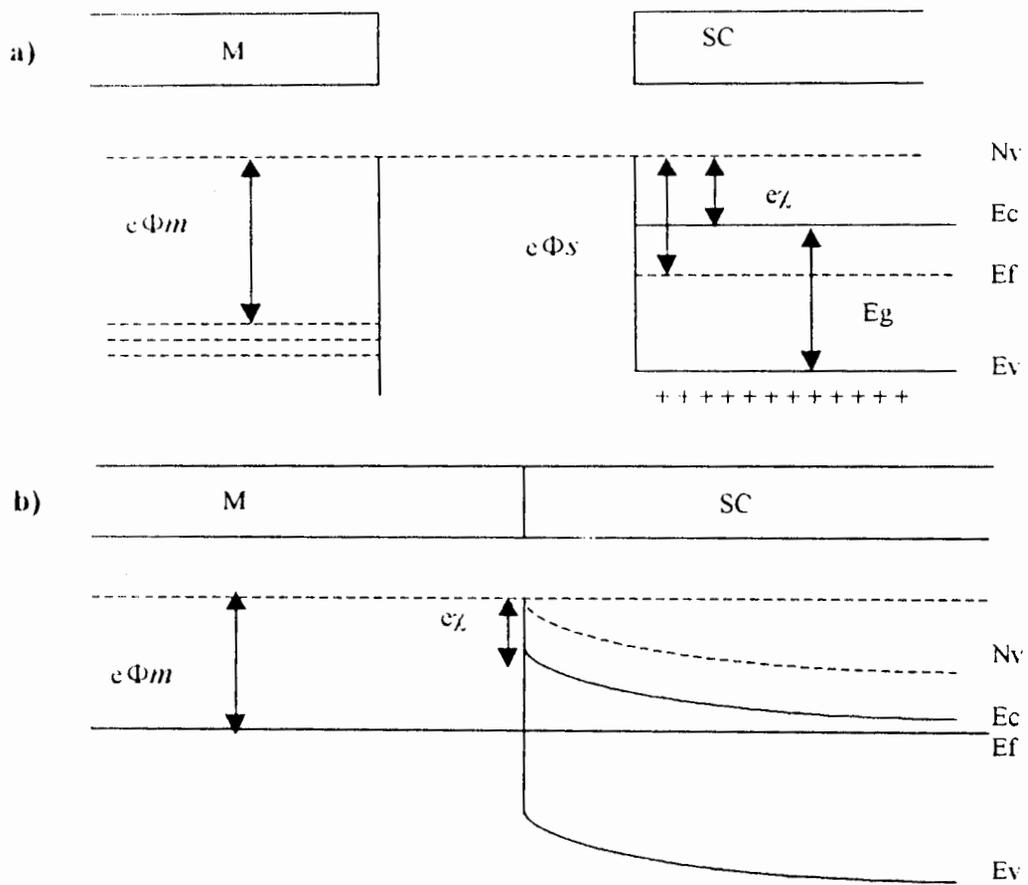
Lorsqu'un métal et un semi-conducteur sont en contact, il s'établit à l'interface une barrière de potentiel donnée par :

$$\phi_B = \phi_m - \chi_s \quad (I-1)$$

ou ϕ_m représente le travail de sortie du métal, ϕ_s travail de sortie du semiconducteur et χ_s l'affinité électronique du semi-conducteur [9].

La structure de bande au voisinage de l'interface est conditionnée par la différence éventuelle des travaux de sortie des deux matériaux (Fig I-13).

D'une manière générale, hormis le cas où $\phi_m = \phi_s$ pour lequel le système est dit en régime de bandes plates, on distingue quatre cas, dont deux pour chaque type de semi-conducteur. Le contact est redresseur pour un semi-conducteur de type n lorsque $\phi_m > \phi_s$ et il est ohmique quand $\phi_m < \phi_s$. Pour un semi-conducteur de type p ; $\phi_m > \phi_s$ donne un contact ohmique et $\phi_m < \phi_s$ un contact redresseur (Fig I-14).



**Fig I-13 : Diagrammes énergétiques du contact
(métal-semiconducteur)
a) avant contact, b) après contact**

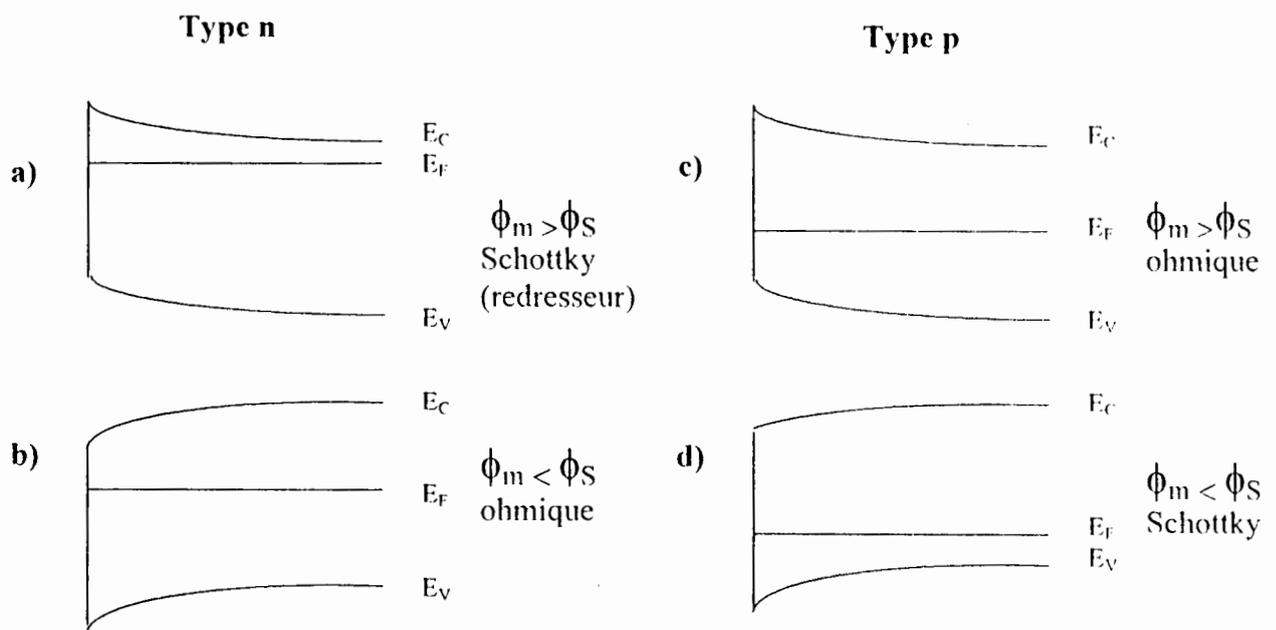


Fig I-14 : Diagrammes énergétiques représentant la structure de bande des différents cas d'un contact métal semi-conducteur.

I-5-1-1 Contact redresseur

I-5-1-1-a Contact redresseur idéal

Les premières approches théoriques proposées, concernant le contact métal-semiconducteur «idéal », et prennent en compte le transport des porteurs au-dessus de la barrière de potentiel constituée par le contact [18], elles aboutissent d'abord à la loi de conduction, semi-empirique et valable encore de nos jours, qui se rapproche de celle d'une diode à jonction :

$$I = I_0 [\exp(qV / nkT) - 1] \quad (I-2)$$

$$I_0 = SA^* T^2 \exp(-q \phi_B / kT) \quad (I-3)$$

I_0 : courant de saturation.

A^* : constante de Richardson = $4\pi m^* q k^2 / h^3$

S : surface de la jonction.

n : facteur d'idéalité, égale à l'unité pour un contact idéal.

La (Fig I-15) représente l'allure de la caractéristique $I(V)$.

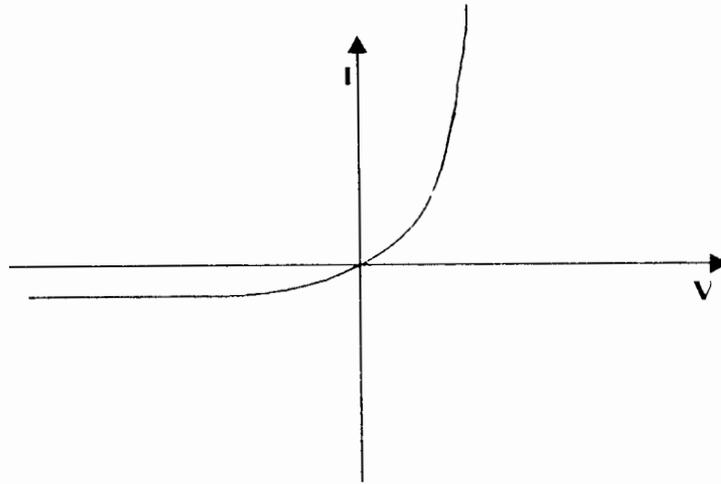


Fig I-15 : Caractéristique courant- tension d'un contact Schottky

En réalité, des travaux de recherches montrent qu'il existe un écart entre la valeur de la hauteur de barrière mesurée expérimentalement et celle tirée de la différence entre les travaux de sortie du semi-conducteur et du métal en contact [35]. A partir de là apparaît la nécessité de considérer le contact réel, en tenant compte d'autres paramètres autres que les travaux de sortie des deux matériaux, comme l'influence de la mise en contact, celle du dopage du semi-conducteur, la présence d'une couche d'oxyde, mais surtout la notion d'états de surface et d'interface [20].

1-5-1-1-b Contact redresseur réel et la notion d'états de surface

L'élaboration d'une nouvelle théorie capable de rendre compte du comportement électrique d'un contact métal-semiconducteur réel à travers un mode de présentation et une nouvelle expression de la hauteur de barrière de potentiel, doit prendre en considération, non seulement, les paramètres intrinsèques des deux matériaux mis en contact, mais aussi la zone d'interface résultant de la fiabilité technologique.

Sur cette base ce fut d'abord Bardeen [21] qui émet la première hypothèse qui s'appuie sur la notion d'états de surface.

Les états de surface sont des états électroniques qui existent à la surface du semi-conducteur, et qui diffèrent de ceux qui existent dans son volume. Ils sont dus, d'une part à des phénomènes intrinsèques, résultants de la rupture de la périodicité cristalline que, représente la surface du cristal [22,23], et d'autre part à des phénomènes extrinsèques, résultants de

l'adsorption à la surface, d'atomes étrangers suite aux traitements de surface préalables à la mise en contact, ou à l'oxydation de la surface du semi-conducteur. La présence d'une part d'atomes étrangers et d'autre part de distorsions du réseau, résultant de la différence de maille entre le semi-conducteur et son oxyde, entraîne l'existence d'états de surface extrinsèques.

En fin, si on considère l'interface entre les deux matériaux (métal et semi-conducteur), le réseau passe sur une distance de quelques angströms de la périodicité d'un matériau à celle de l'autre. Il en résulte des états électroniques différents de ceux de chacun des matériaux, se sont des états d'interface. Tous les états dont nous venons de parler sont qualifiés d'états d'interface.

I-5-1-2 Différents modèles expliquant le contact redresseur

Plusieurs modèles ont été développés pour tenter de mieux expliquer le comportement électrique de la jonction métal-semiconducteur. Nous citerons ici les plus connus et qui nous intéressent, plus particulièrement dans notre étude sur le matériau CdTe.

a/ Modèle de Shottky-Mott

Il constitue le modèle de base qui traite un contact métal-semiconducteur idéal [24,25]. Dans ce modèle on ne fait intervenir que le travail d'extraction du métal ϕ_m et l'affinité électronique χ_s du semi-conducteur. Ainsi pour un matériau de type n la hauteur de barrière de potentiel est donnée par :

$$\phi_{Bn} = (\phi_m - \chi_s) \quad (I-4)$$

et pour un matériau de type p :

$$\phi_{Bp} = E_g - (\phi_m - \chi_s) \quad (I-5)$$

L'interface M-S serait donc idéale ou inerte puisque, on ne tient pas compte des états de surface ni d'interface du semi-conducteur, et on néglige les interactions entre métal et semi-conducteur [26], ce qui n'est pas vérifié expérimentalement.

b/ Modèle de Bardeen

En s'appuyant sur la notion d'états de surface (ou d'interface), Bardeen avait proposé son modèle, qui explique la déviation à la loi de Shottky-Mott. Ce modèle suppose une couche

interfaciale d'épaisseur δ qui peut être une couche d'oxyde à la surface du semi-conducteur ou une couche perturbée aux dimensions atomiques, avec une densité d'états de surface élevée. Dans ce cas la hauteur de barrière est entièrement déterminée par les propriétés de surface du semi-conducteur, indépendamment du travail de sortie du métal [21]. Les états de surface fixeraient, donc le niveau de Fermi à la surface du semi-conducteur, ainsi que la valeur de la hauteur de barrière [27].

c/ Modèle de Cowley-Szé

Ce modèle est la synthèse des deux modèles précédents, et propose une expression analytique simple de la hauteur de barrière permettant d'évaluer la densité d'états de surface D_i [28]. Les deux hypothèses suivantes sont supposées satisfaites :

- Il existe entre le métal et le semi-conducteur une couche interfaciale, d'épaisseur δ et de constante diélectrique ϵ_i susceptible d'être le siège d'une différence de potentiel .

- Les états d'interface sont une propriété intrinsèque du semi-conducteur et de lui seul.

L'expression de la barrière de potentiel en fonction du travail de sortie du métal ϕ_m et de l'affinité électronique du semi-conducteur χ_s est donnée alors par :

- ❖ pour un matériau de type n

$$\phi_{Bn} = C_1 (\phi_m - \chi) + (1 - C_1) [(E_g/q) - E_0] - \Delta\phi \quad (1-6)$$

- ❖ pour un matériau de type p

$$\phi_{Bp} = C_1 [(E_g/q) - (\phi_m - \chi)] + (1 - C_1) E_0 - \Delta\phi \quad (1-7)$$

avec: $C_1 = \epsilon_i / (\epsilon_i + q^2 \delta D_i)$

$\Delta\phi$ étant le champ électrique au voisinage de la surface du semi-conducteur, D_i est la densité d'états de surface et E_0 , l'énergie à laquelle le niveau de Fermi est bloqué par les états d'interface.

Deux cas limites, correspondant aux modèles de Schottky et Bardeen, peuvent être considérés, selon que la densité d'états de surface est nulle ou très élevée:

1/ Si la densité d'états de surface est très faible ($D_i \approx 0, C_1 = 1$), la barrière est celle que prévoit la théorie de Schottky.

$$q\phi_{Bn} = (\phi_m - \chi) - q\Delta\phi \quad (\text{type n}) \quad (I-8)$$

$$q\phi_{Bp} = E_g/q + \chi - \phi_m - q\Delta\phi \quad (\text{type p}) \quad (I-9)$$

2/ Lorsque la densité d'états de surface est très forte ($D_i \rightarrow \infty, C_1 \approx 0$), la barrière est celle que prévoit la théorie de Bardeen.

$$q\phi_{Bn} = (E_g - qE_0) - q\Delta\phi \quad (I-10)$$

$$q\phi_{Bp} = q(E_0 - \Delta\phi) \quad (I-11)$$

La hauteur de barrière est alors indépendante du travail d'extraction du métal, elle est entièrement définie par le dopage et les propriétés de surface du semi-conducteur.

1-5-1-3 Le contact ohmique

Un bon contact ohmique doit avoir une résistance négligeable aux flux du courant, comparée à celle du matériau [29]. La caractéristique courant-tension devrait être linéaire (Fig 1-16).

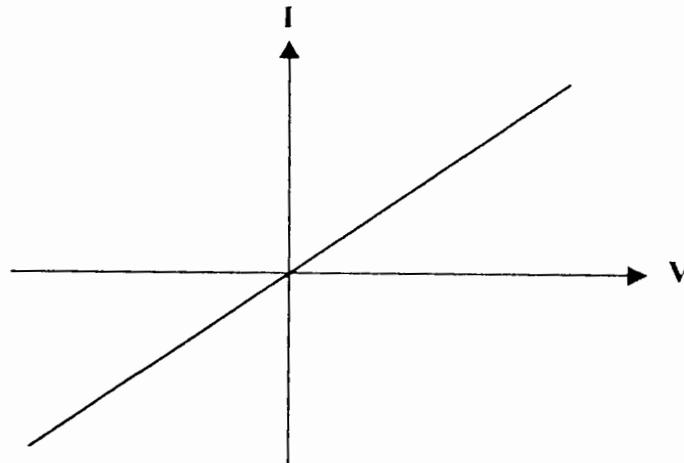


Fig I-16 : Caractéristique courant tension d'un contact ohmique.

Pour un système métal - semi-conducteur se comportant selon les prévisions du modèle de Schottky-Mott [24,25], le contact est ohmique quand:

- $\phi_m < \phi_s$ pour un matériau de type n.

- $\phi_m > \phi_s$ pour un matériau de type p.

Cela n'est pas toujours facile à réaliser surtout pour certains matériaux de type p, du fait qu'aucun des métaux communément utilisés n'a un travail d'extraction suffisamment élevé comparé à celui du matériau (c'est le cas de CdTe de type p). Cependant d'autres mécanismes peuvent être mis à profit pour réaliser un contact ohmique [30] :

- une courbure judicieuse au contact métal- semi-conducteur
- l'effet tunnel au contact métal- semi-conducteur
- les recombinaisons dans la zone de charge d'espace.

I-5-2 La réalisation des contacts pour CdTe

La réalisation des contacts pour un matériau CdTe de type n est très simple. L'indium permet de réaliser de bons contacts ohmiques, à condition d'enlever au préalable la couche d'oxyde de tellure sur CdTe et d'autre part la déposition par évaporation thermique de métaux tels que l'or, le cuivre, le platine ou l'aluminium donnent lieu à un contact redresseur.

Le problème est plus complexe pour les cristaux de type p, Musa [31] propose la réalisation des contacts ohmiques par déposition d'or sous forme chloroaurique ($H^+ Au Cl_3$) sur une surface décapée au Brome-Méthanol. La réaction conduit à une forte concentration d'accepteurs dans la couche d'interface et à la formation d'un contact à caractère ohmique à température ambiante. Les contacts redresseurs sont obtenus par évaporation des métaux tels que l'aluminium ou l'indium.

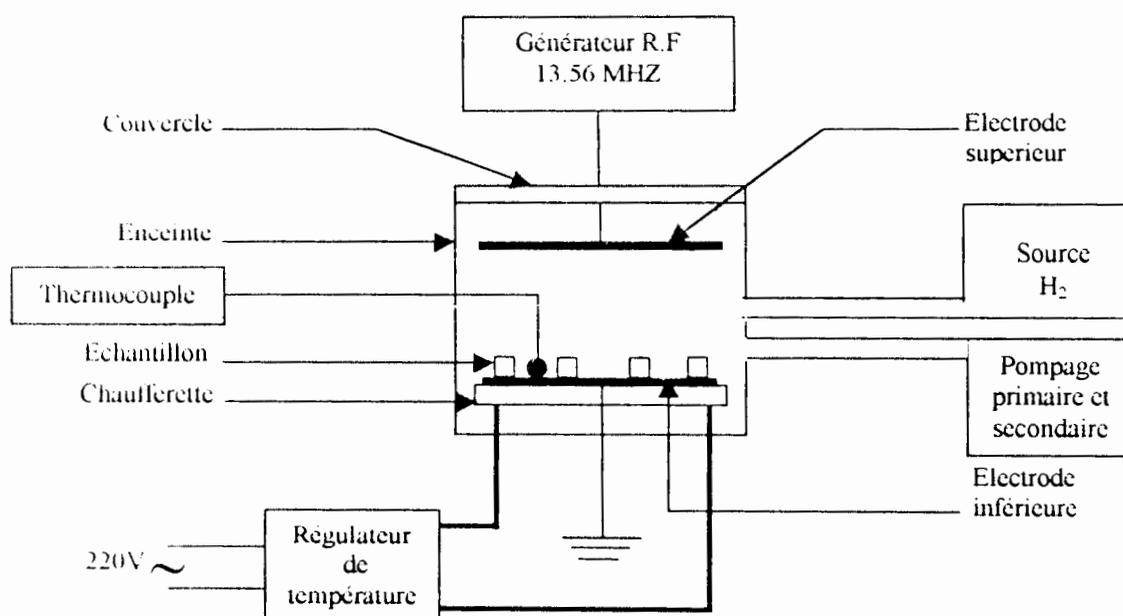
I-6 Techniques d'hydrogénation

L'incorporation de l'hydrogène dans les semiconducteurs amorphes, cristallins ou policristallins entraîne un changement dans les propriétés électriques et optiques de ces matériaux. L'intérêt particulier de l'hydrogène dans les semiconducteurs cristallins (ce qui est le cas pour CdTe) consiste en sa capacité de réduire l'activité électrique des donneurs et accepteurs peu profonds et de passiver divers centres profonds liés à des défauts natifs ou à des impuretés.

La technologie moderne a permis de mettre au point plusieurs techniques d'hydrogénation dont voici quelques unes:

I-6-1 Hydrogénations par plasma R.F

Dans cette technique, l'hydrogène est introduit dans l'échantillon par exposition de celui-ci à un plasma R.F (13.56Mhz) d'hydrogène. La représentation schématique de l'appareillage est indiquée sur la figure (fig I-17). Le réacteur est constitué d'une enceinte en quartz. Avant l'introduction de l'hydrogène dans le réacteur, un vide de l'ordre de 10^{-5} mbar est réalisé dans l'enceinte à l'aide d'un système de pompage primaire et secondaire. La puissance R.F est fournie au gaz présent dans le réacteur par un système capacitif formé de deux électrodes sous forme de plateaux. La température de l'échantillon peut être fixée à une valeur comprise entre 20°C et 350°C grâce à une chauffeurette située en dessous de l'électrode inférieure. Pour avoir une pénétration acceptable de l'hydrogène dans les échantillons, ces derniers doivent être exposés au plasma pendant une durée de quelques heures.



I-17 Schéma représentant l'opération d'hydrogénation par plasma R.F

I-6-2 Recuit thermique sous atmosphère d'hydrogène

Dans cette technique les échantillons sont recuits sous débit d'hydrogène dans un four. Ce procédé ne permet pas d'introduire une grande quantité d'hydrogène car ce dernier persiste sous sa forme moléculaire non active. La durée d'exposition est de l'ordre de plusieurs heures.

I-6-3 Incrustation d'hydrogène

C'est une technique qui permet d'introduire l'hydrogène sous sa forme atomique dans les échantillons. Grâce à une source Kaufman les ions H^+ , accélérés atteignent une valeur d'énergie comprise entre 0.5 et 2 KeV. Cette introduction de l'hydrogène sous faible énergie crée des défauts au niveau de la surface ($1\mu m$) des échantillons. Ces défauts peuvent être guéris facilement par recuit sous vide pendant quelques heures. Cette technique permet d'introduire en profondeur une dose d'ions H^+ de l'ordre de 10^{17} atm/cm^2 , pendant une durée de quelques minutes.

I-6-4 Implantation d'hydrogène

A l'aide d'un accélérateur Van de Graff les ions H^+ sont introduits dans les échantillons à haute énergie de l'ordre du MeV.

Cette technique permet aussi l'introduction d'hydrogène en profondeur pendant quelques minutes seulement. Malheureusement, l'implantation génère des dommages qui subsistent même après recuit sous vide du matériau.

CHAPITRE II

**PREPARATION DES
ECHANTILLONS ET TECHNIQUES
DE CARACTERISATION**

II-1 Description des échantillons

Dans notre étude nous avons utilisé des cristaux de CdTe et de $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ qui nous ont été procuré par Dr. Robert Triboulet (Laboratoire de Physique des Solides du C.N.R.S de Meudon (France)).

Les cristaux de CdTe sont élaborés par la méthode de Bridgman vertical modifiée, tandis que ceux de CdZnTe sont obtenus par la méthode de Bridgman horizontal, ils ont respectivement la conductivité n et p.

Les cristaux sont récupérés initialement sous forme de lingots, ils sont ensuite découpés en échantillons ayant une épaisseur de 1mm et une surface d'environ 0.5cm^2 désorientée de 10° par rapport au plan (111). Cette orientation est choisie pour deux raisons; la première concerne l'étude de l'effet de la polarité du plan (111), la deuxième concerne la désorientation de 10° par rapport au plan (111) qui assure l'adaptation du paramètre de maille de CdTe utilisé entant que substrat d'épitaxie avec les couches de CdHgTe.

II-2 Préparation des échantillons

La réalisation d'un bon contact électrique exige une préparation rigoureuse de la surface, pour assurer la planéité, la stœchiométrie et la propreté de cette dernière. Dans ce but nous avons procédé à un polissage mécanique suivi d'un polissage mécano-chimique.

II-2-1 Polissage mécanique

Les surfaces opposées de chaque échantillon sont polies mécaniquement en passant par les étapes suivantes:

- 1^{ère} étape : polissage mécanique avec du papier abrasif (1000).
- 2^{ème} étape: polissage mécanique avec une pâte diamantée dont la taille du grain est de $9\mu\text{m}$.
- 3^{ème} et 4^{ème} étape: polissage mécanique avec une taille du grain de $6\mu\text{m}$ et $0.25\mu\text{m}$ respectivement.

II-2-2 Polissage mécano-chimique

Le polissage mécanique qui constitue une étape obligatoire du traitement de surface, engendre lui-même une couche endommagée (quasi amorphe) qui s'étend d'environ plusieurs

microns [32]. L'élimination de cette couche nécessite un polissage mécano-chimique. Nous avons utilisé comme solution d'attaque chimique le brome méthanol avec la composition suivante:

Méthanol : 80 %

Ethylène-glycol : 19.5%

Brome : 0.5%

L'échantillon est ensuite nettoyé à l'aide du trichloroéthylène puis séché avec de la vapeur de méthanol.

II-3 Réalisation des contacts

Dans le but d'effectuer des mesures électriques de caractérisation, nous devons réaliser un contact Schottky et un contact ohmique pour chaque type de matériaux dont nous disposons. Pour cela nous devons choisir le dépôt métallique qui convient à chaque type de nos échantillons n-CdTe, p-CdZnTe de façon à former un contact Schottky sur une face et un contact ohmique sur la face opposée (Fig II-1).

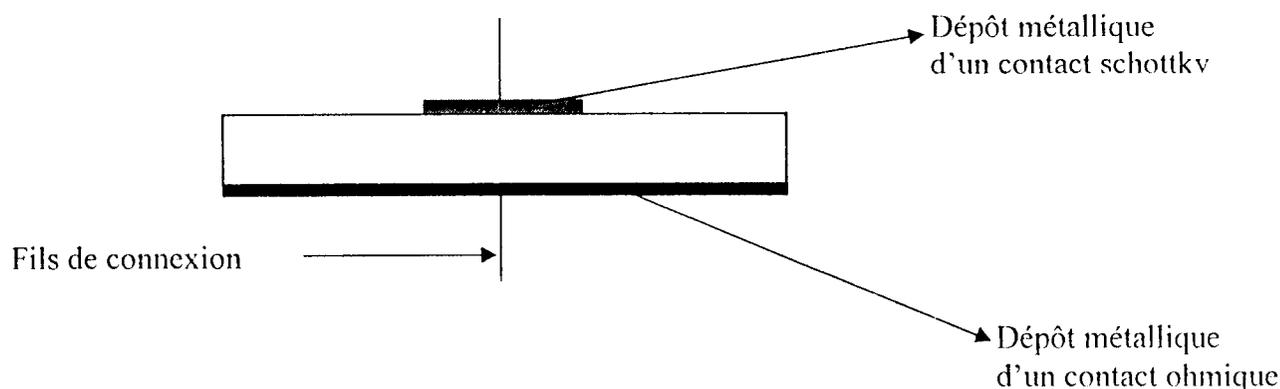


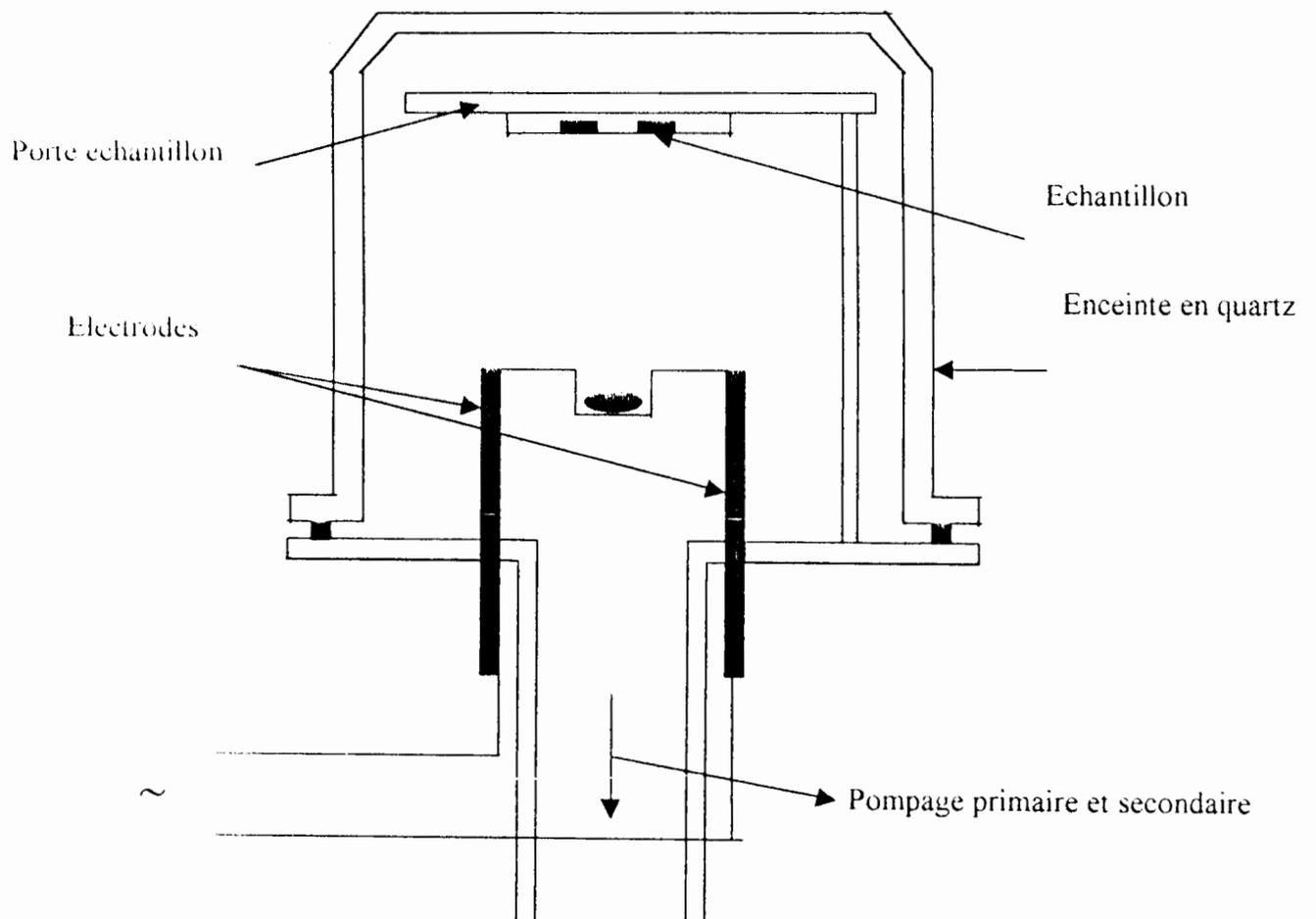
Fig.II-1 Réalisation d'un contact métal - semiconducteur

II-3-1 Contact sur p-CdZnTe

Préalablement au dépôt, la surface de l'échantillon est dégraissée au trichloroéthylène puis décapée au brome-méthanol et enfin séchée au méthanol.

a/Contact Schottky

L'échantillon étant de type p (§-I-5-2), le contact Schottky est réalisé par dépôt d'indium sur la face optique de l'échantillon, à l'aide d'un évaporateur "Edwards 306" (Fig II-2). Les



**Fig II-2 : Schéma représentant l'opération de dépôt d'Indium par l'évaporateur
 « EDWARD 306 »**

etapes de l'opération sont les suivantes :

- L'enceinte (en quartz) de l'évaporateur ainsi que tous les éléments qu'elle renferme, sont nettoyés soigneusement et séchés au méthanol, pour éviter tout risque de contamination dû aux utilisations précédentes de l'évaporateur.
- Les échantillons sont masqués par du papier aluminium en laissant ouverte une surface de 5mm de diamètre, consacrée au dépôt.
- Les échantillons sont collés à un disque de laiton disposé à une hauteur d'environ 20 cm au-dessus du creuset qui contient l'indium.
- Un système de pompage primaire puis secondaire régule la pression dans l'enceinte à 10^{-5} Torr, le creuset est ensuite chauffé par effet joule jusqu'à évaporation de l'indium, la métallisation est enfin réalisée.

b/ Contact ohmique

Le contact ohmique sur CdTe de type p est réalisé par dépôt électrochimique d'or (electroless). Cette méthode consiste à déposer, à température ambiante de l'acide chloraurique ($H_2 Au Cl_4$), par goutte sur la surface de l'échantillon décapé préalablement au brome méthanol [33]. Lors du dépôt d'or par chlorure, le cadmium diffuse en dehors du CdTe adjacent en laissant la couche de surface du matériau avec un excès de tellure [34]. L'or diffusera dans cette région, aidé par la densité des lacunes de cadmium. Ces lacunes de cadmium (V_{Cd}) ainsi que les atomes d'or occupant les sites de cadmium (Au_{Cd}), qui jouent le rôle d'accepteurs, seraient la cause principale du comportement ohmique de ces contacts.

II-3-2 Contacts sur n-CdTe

a/ Contact Schottky

Pour un matériau de type n, un dépôt d'or par évaporation sous vide de 10^{-4} Torr conduirait à un contact ohmique. La surface consacrée au dépôt est égale à 0.5 mm^2 .

b/ Contact ohmique

On réalise un dépôt d'indium par le même évaporateur "Edwards 306". Une durée de 30 mn est largement suffisante pour déposer une couche d'indium d'épaisseur acceptable.

Enfin la prise de contacts est faite à l'aide de fils d'or fins que nous collons sur les plots de métallisation avec de la laque d'argent.

II-4 Méthodes de caractérisation

II-4-1 Caractérisation électrique

II-4-1-1 Caractéristique courant- tension I(V)

Elle donne la variation du courant en fonction de la tension appliquée aux bornes de la jonction, pour une diode Schottky elle permet d'en tirer la hauteur de la barrière de Schottky et d'estimer le facteur d'idéalité de la diode utilisée.

a/ Expression I(v):

En supposant que le courant dans le contact Schottky est thermoionique, la caractéristique réelle est donnée par l'expression:

$$I = I_s (\exp(qV/nkT) - 1) \quad (\text{II-1})$$

n est le paramètre d'idéalité, il rend compte de l'écart entre le contact réel et le contact idéal. Sa valeur est égale à 1, pour un contact idéal, et elle est supérieure à 1 dans le cas du contact réel.

b/ Détermination de ϕ_B et de n

Le tracé de la courbe I(V) en coordonnées Semi-logarithmique permet d'obtenir le courant de saturation I_s en extrapolant la partie exponentielle jusqu'à la tension nulle (Fig II-3).

L'expression de I_s est donnée en fonction de ϕ_B par:

$$I_s = S A^* T^2 \exp(-q\phi_B/kT) \quad (\text{II-2})$$

La hauteur de barrière est alors égale à:

$$\phi_B = (kT/q) \ln\left(A^* T^2 S / I_s\right) \quad (\text{II-3})$$

Pour CdTe, nous avons :

A^* : Constante de Richardson, égal à $0.72 \cdot 10^6 \text{ m}^{-2} \text{ K}^{-2}$

S : Surface de la jonction, égale à 3 mm^2

T : Température absolue, égale dans notre cas à 300°K

k : Constante de Boltzman

q : Charge électrique élémentaire.

Le paramètre n est calculé à partir de la pente semi-logarithmique.

$$n = (q/kT) \partial V / \partial \ln I \quad (\text{II-4})$$

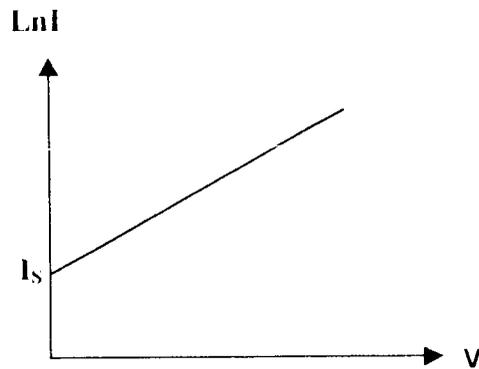


Fig II-3 : Caractéristique I(V) en coordonnées semi – logarithmiques d’une diode Schottky

c/ Appareillage et circuit de mesure I(V)

Pour établir le tracé de la caractéristique courant-tension, il faut mesurer à chaque fois la valeur du courant qui traverse la diode ainsi que la tension appliquée aux bornes de cette dernière. Pour cela nous avons utilisé un électromètre digital de type KEITHLEY (617) programmable qui peut mesurer de faibles courants de l'ordre du PA, et un multimètre digital pour mesurer la tension. La polarisation de la diode est assurée par un générateur de tension continue. La (Fig II-4) donne le schéma du circuit de mesure correspondant.

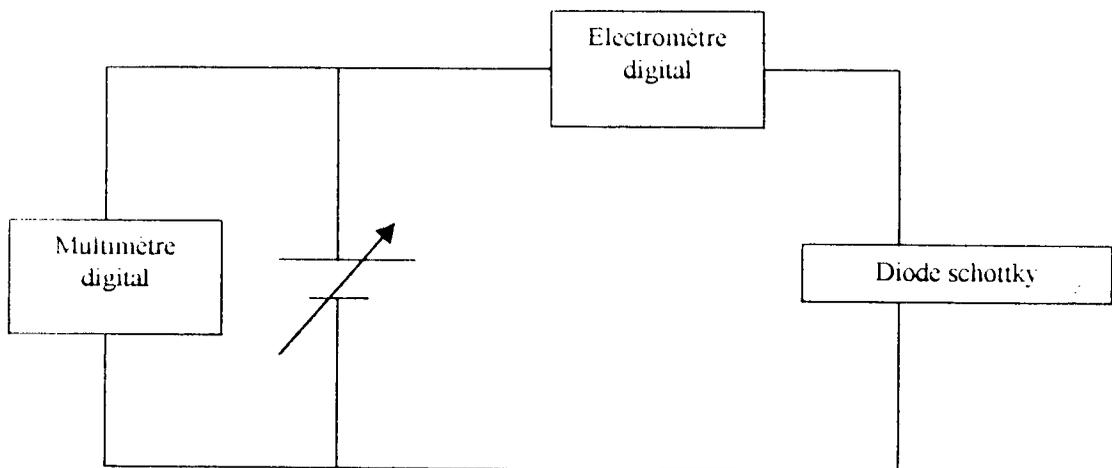


Fig II-4 : Circuit de mesure I(V).

II-4-1-2 Caractéristique capacité - tension C(V)

A partir des mesures de capacité on peut aussi déterminer la hauteur de barrière ainsi que la concentration de dopage. De plus une comparaison entre la caractéristique idéale (théorique) et expérimental de C(V), nous informe sur les états de surface (Fig II-5).

a/ Expression C(V)

La relation entre la capacité par unité de surface et la tension imposée est donnée par la formule:

$$C = \sqrt{\frac{\epsilon_s q N}{2(V + V_d)}} \quad (\text{II-5})$$

par unité de surface.

N : concentration du dopage.

ϵ_s : permittivité de Cd Te.

V_d : hauteur de la barrière.

Si le dopage est uniforme le tracé de la courbe $\frac{1}{C^2}(V)$ est une droite (Fig II-6) son expression est la suivante:

$$\frac{1}{C^2}(V) = \frac{2}{\epsilon_s q N}(V + V_d) \quad (\text{II-6})$$

pour une surface S on a :

$$\frac{S^2}{C^2} = \frac{2}{S^2 \epsilon_s q N} V_d + \frac{2}{S^2 \epsilon_s q N} V \quad (\text{II-7})$$

si on pose : $a = \frac{2}{S^2 \epsilon_s q N}$

a : pente de la droite.

La concentration du dopage sera alors :

$$N = \frac{2}{S^2 \epsilon_s q a} \quad (\text{II-8})$$

L'intersection du prolongement de la droite avec l'axe des tensions donne la valeur de la hauteur de la barrière [35].

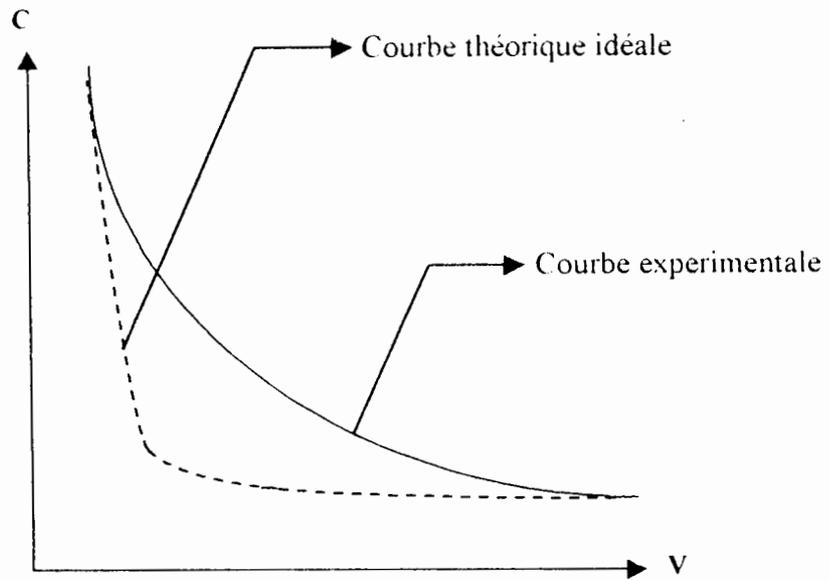


Fig II-5 : Courbe idéale expérimentale d'une diode Schottky

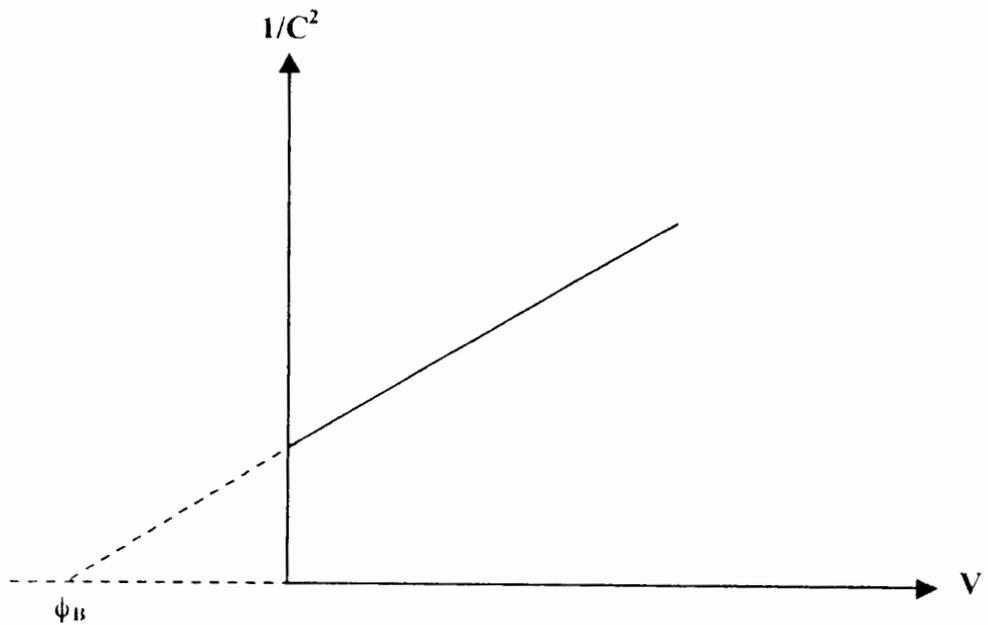
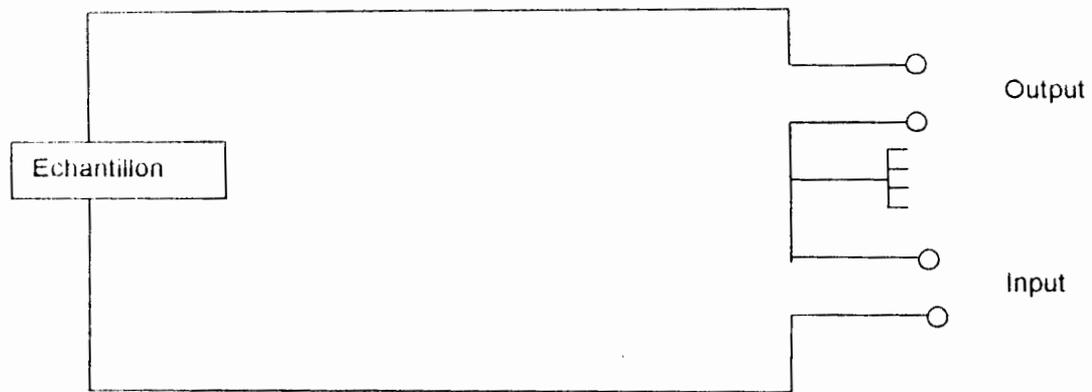


Fig II-6 : Courbe $1/C^2$ en fonction de V pour une diode schottky

b/Appareillage et circuit de mesure C(V)

La capacité d'une jonction (M-SC) se mesure en superposant un petit signal alternatif à une tension directe; des charges de signes opposés sont induites à la surface du métal et du semi-conducteur. Le C(V) mètre utilisé pour les mesures est de type KEITHLEY 590, il nécessite une programmation avant d'effectuer toute mesure, en particulier la forme escalier du signal de polarisation et la fréquence de mesure de 1Mhz.

L'échantillon est collé à un support connecté au C(V) mètre par deux câbles coaxiaux. Le circuit de mesure est illustré sur la figure suivante (Fig II -7).



Output : sortie du signal du C-V mètre, Input : Mesure de la capacité

Fig. II-7 : Circuit de mesures C(V)

II-4-2 Caractérisation optique

II-4-2-1 Photoluminescence

La photoluminescence est un moyen de caractérisation non destructif très efficace pour l'étude optique des matériaux, elle fournit des renseignements précis sur les niveaux d'énergie des défauts introduits dans le gap.

a/Principe

Le principe consiste de façon générale à exciter le matériau par une lumière provenant d'une source lumineuse, (émission laser, par exemple) dont l'énergie est supérieure au gap et d'en détecter ensuite le rayonnement émis, qui représente les transitions optiques d'un état électronique excité vers un état fondamental. A basse température la luminescence est dominée par les défauts et les impuretés.

b/Spectre de photoluminescence

Un spectre classique de photoluminescence à basse température de CdTe est présenté en (Fig II-8). Il présente trois régions d'émission :

- La région des raies excitoniques (I), aux courtes longueurs d'ondes, dues aux transitions excitoniques liées aux donneurs et accepteurs.
- La région des raies liées aux transitions donneurs accepteurs (II).
- La région d'émission des centres profonds aux grandes longueurs d'ondes.

La comparaison entre deux spectres de photoluminescence tirés d'un matériau avant et après traitements (recuit thermique, hydrogénation, par exemple), permet d'en déduire les changements dans la structure énergétique dans le gap, et d'estimer qualitativement la variation de la concentration des différents défauts et impuretés présents dans ce matériau. Autrement dit l'examen du spectre de photoluminescence est un moyen permettant l'appréciation de la qualité cristalline d'un alliage et son degré d'homogénéité; l'élargissement des raies excitoniques est d'autant plus grand que la densité des dislocations est d'autant plus élevée.

c/ Appareillage de photoluminescence

Les mesures de photoluminescence ont été réalisées au L.P.S de Meudon, elles sont faites à la température de l'hélium liquide à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR, BOMEM, DA8). La source d'excitation est un laser d'argon ionisé (Ar⁺) refroidi par air, de longueur d'onde égale à 488 nm et une puissance de sortie de 10 mW. Le faisceau est focalisé sur un diamètre de 200 μm du cristal et la luminescence est ensuite détectée ; en fonction de la longueur d'onde d'investigation ; soit par une photodiode, un photodétecteur au germanium refroidi à l'azote liquide ou un détecteur InSb.

Le traitement de signal à la fréquence de modulation du faisceau laser est assuré par un détecteur synchrone (BROOKDEAL 9503). Le système est piloté par micro ordinateur (Fig II-9).

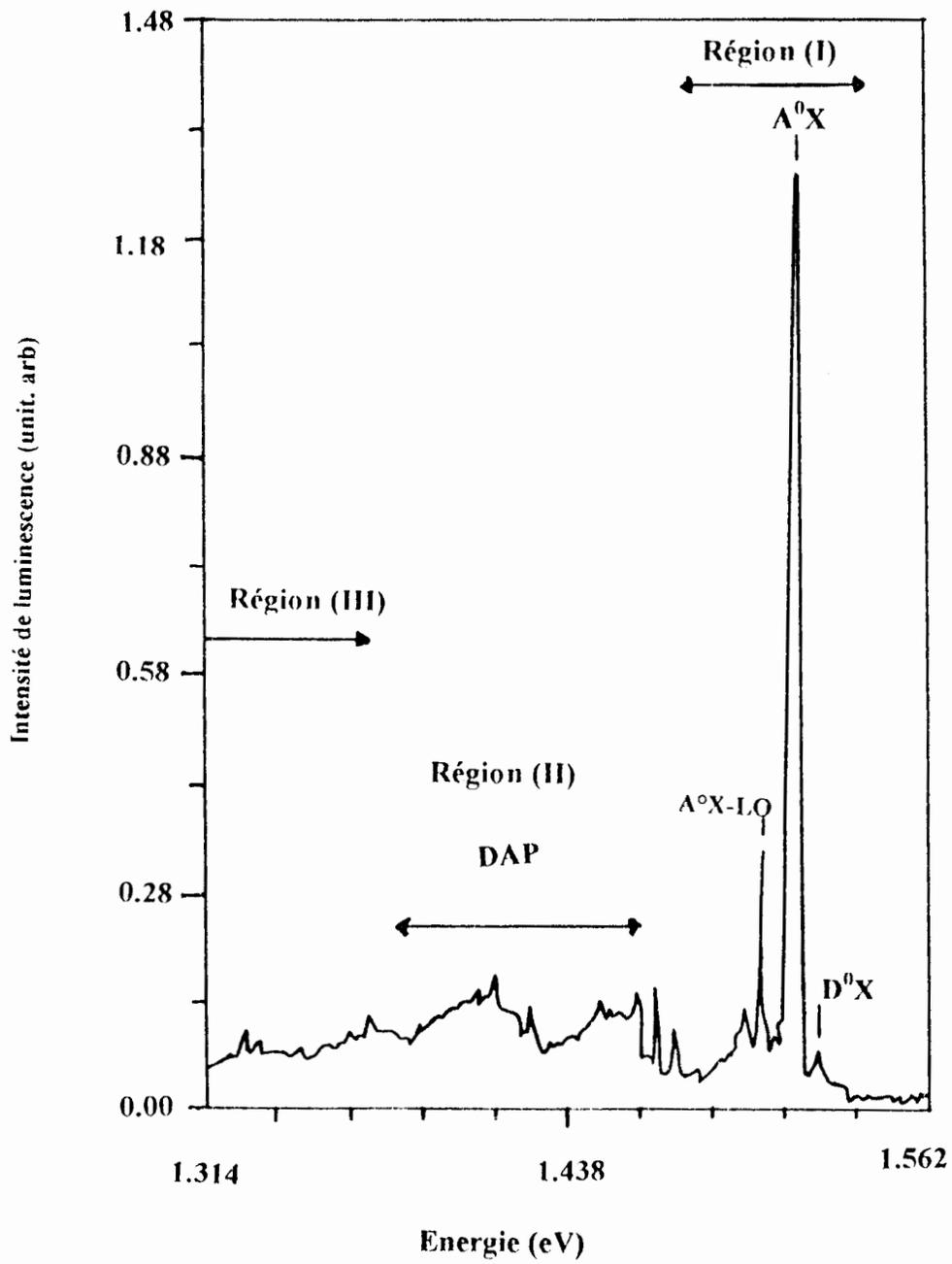


Fig II-8 Spectre classique de photoluminescence à basse température pour CdTe.

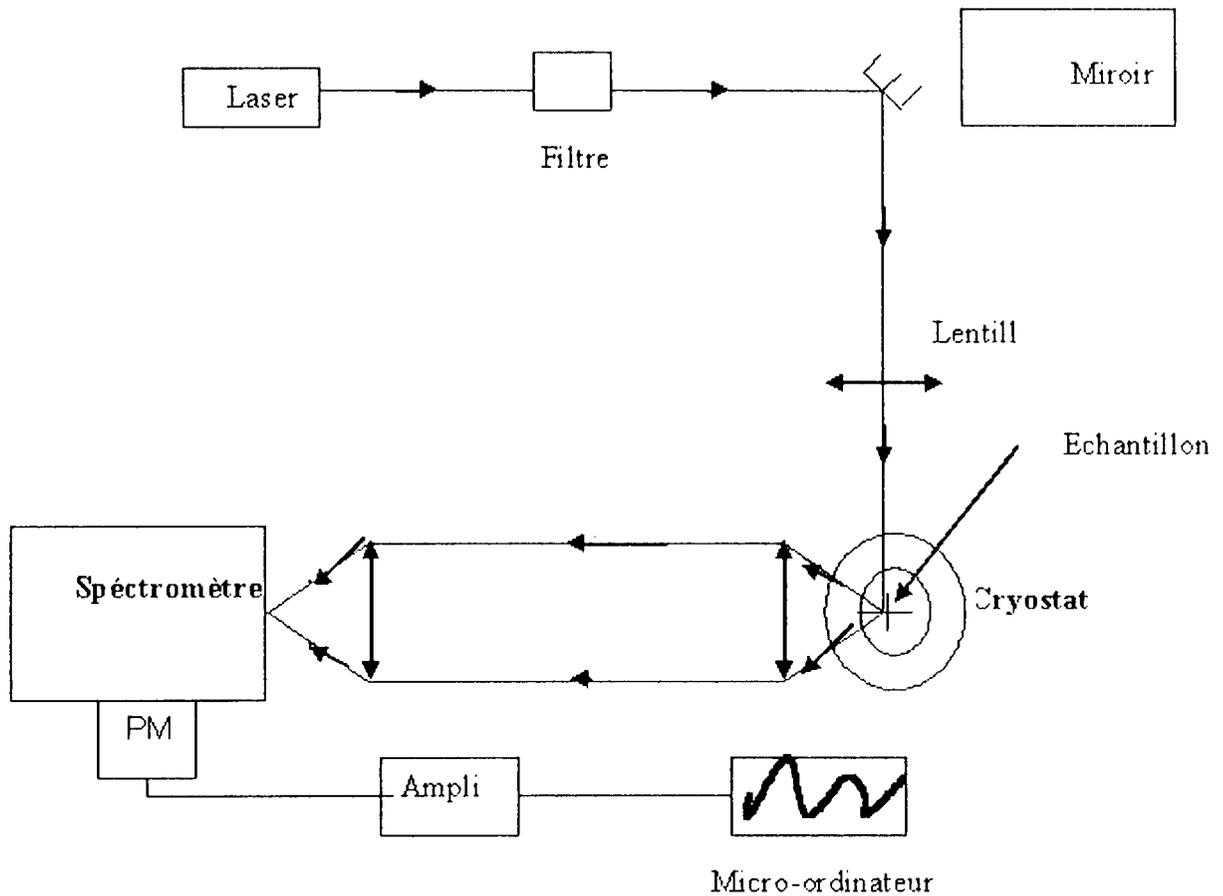


Fig. II-9: Schéma de principe de la photoluminescence

II-4-2-2 Spectroscopie optique Ultraviolet -Visible

La Spectroscopie optique Ultraviolet-Visible est une méthode très efficace pour la détermination de la largeur de la bande interdite d'un matériau semi-conducteur.

a/ Principe

Le principe consiste à exposer le matériau semi-conducteur à une source de lumière visible et de récolter ensuite le rayonnement transmis par le matériau. L'analyse de ce dernier permet d'estimer le coefficient d'absorption optique (α) en fonction des radiations incidentes et de déterminer la répartition en énergie des états électroniques, en particulier la détermination de la valeur du gap.

La valeur E_g représente l'extrapolation à ($\alpha=0$) de la droite donnant $(h\omega\alpha/2\pi)^2$ en fonction de $(h\omega/2\pi)$ (Fig II-10).

ω : est la pulsation du rayonnement.

h : est la constante de Planck.

$h\omega$: L'énergie du rayonnement absorbé.

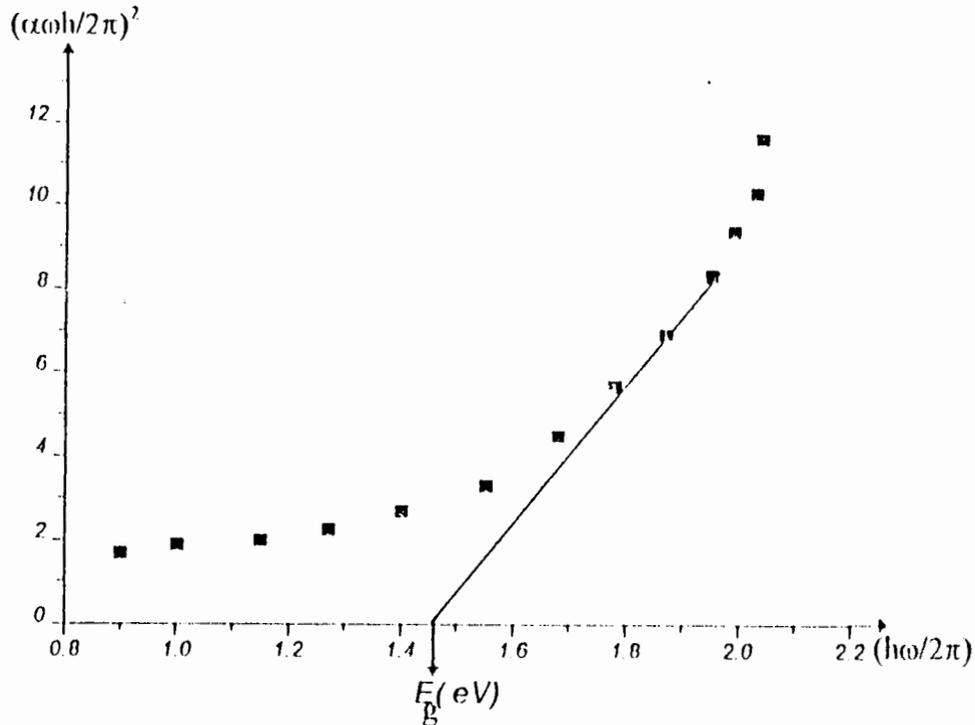


Figure II-10. Courbe permettant d'estimer la valeur de la largeur du gap E_g

b/ Appareillage

Les mesures d'absorption optique ont été réalisées au département de physique de l'université de Constantine. On utilise une lampe à filament de tungstène (50W) comme source blanche, c'est à dire émettant de la lumière dans une gamme très large de longueur d'onde couvrant l'ensemble du spectre visible. Cette lumière est tout d'abord filtrée spécialement par deux diaphragmes, puis rendue parallèle en plaçant la source au foyer d'une lentille convergente. La lumière transmise à travers l'échantillon est dispersée spectralement par le réseau, puis elle traverse un monochromateur et est détectée ensuite par un photomultiplicateur. Les mesures sont effectuées à température ambiante.

II-4-2-3 La spectroscopie d'absorption infrarouge

La spectroscopie d'absorption infrarouge est un moyen de caractérisation très utilisé, qui permet d'identifier la nature des liaisons chimiques qui existent dans la matière à étudier.

a/ Principe

Le principe de cette méthode consiste à exposer le cristal à un faisceau de rayonnement infrarouge, et d'analyser ensuite le rayonnement transmis sous forme de spectre d'absorption.

b/ Spectre (IR)

Un spectre d'absorption infrarouge met en évidence, sous forme de bandes d'absorptions, l'existence des différents types de liaisons ou groupement fonctionnel des molécules de l'échantillon. Ces bandes d'absorption sont alors dues aux différentes vibrations moléculaires ; elles apparaissent quand la fréquence du faisceau incident sur l'échantillon coïncide avec les fréquences multiples ou des combinaisons de ces fréquences [37].

Dans le cas particulier de notre étude qui consiste à identifier les complexes hydrogène-dopant qui se forment après hydrogénation, il est nécessaire de recueillir au préalable les fréquences du mode vibratoire d'élongation de l'hydrogène présent dans les liaisons X-H. Notons que cette fréquence dépend du degré de covalence, de la liaison et de la masse de l'atome X. La comparaison des fréquences d'une liaison donnée X-H dans diverses molécules simples montre une tendance dans laquelle la fréquence du mode d'élongation est d'autant plus basse que la masse de l'atome est plus élevée. De plus, cette fréquence est peu sensible, pour un atome X donné, à la nature des autres groupements rattachés à cet atome.

c/ Appareillage

Nos expériences de spectroscopie d'absorption infrarouge, ont été effectuées au département de chimie de l'université de Constantine. Nous avons utilisé un spectromètre à transformée de Fourier (Série FTIR - 8001), qui opère à température ambiante.

Le spectromètre est constitué d'une source de rayonnement IR, d'un interféromètre de Michelson qui assure l'interférence de la lumière provenant de la source et qui passe par la suite à travers l'échantillon, et d'un détecteur qui reçoit le rayonnement transmis par l'échantillon.

Le système est piloté par micro-ordinateur.

H-5 Hydrogénation

Les cristaux de n-CdTe et p-Cd_{0.6}Zn_{0.4}Te ont été hydrogénés par deux méthodes différentes ; le recuit thermique sous atmosphère d'hydrogène et l'hydrogénation sous plasma d'hydrogène.

Les échantillons n-CdTe hydrogénés par la première méthode sont introduits dans une ampoule scellé sous vide avec un excès de cadmium. L'hydrogène est ensuite introduit dans l'ampoule jusqu'à obtention d'une pression de 700 mbar, et le recuit est appliqué pendant 70 heures à une température de 500°C.

Les échantillons de p-CdZnTe ont été exposés à un plasma d'hydrogène dont les conditions sont :

Fréquence	Température	Duré	Pression	Puissance
30 KHz	150 °C	3 heures	3 mbar	3 W

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.A CdTe de type n

III.A-1 Introduction

L'obtention de composants électroniques de bonne qualité, ayant une durée de vie assez importante, est un souci permanent des chercheurs ; la qualité de ces composants est étroitement liée à celle des matériaux de fabrication, en l'occurrence les semiconducteurs.

CdTe est connu par une qualité cristalline médiocre, qu'on cherche continuellement à améliorer, par agissements sur la méthode de croissance une fois et par l'ajout d'éléments isoélectroniques une deuxième fois et par introduction d'hydrogène tant qu'élément guérisseur ou passivateur une troisième fois, et la recherche dans le domaine est loin d'être achevée.

Le dernier point évoqué est l'objet de notre étude ; on cherche en effet à élucider l'effet de l'hydrogène sur les propriétés électriques et optiques de CdTe.

Pour ce faire on a eu recours aux mesures électriques par C-V et I-V et aux mesures optiques par PL, IR et UV-visible.

Pour voir l'effet des défauts ponctuels natifs telles que les lacunes de Te ou de Cd, par photoluminescence, on a utilisé des échantillons faiblement déformés, car ils contiennent une quantité importante de défauts.

III.A-2 Etude de la polarité

III.A-2-1 Propriétés électriques

Sachant que CdTe possède une polarité suivant la direction $\langle 111 \rangle$ nous avons reporté sur la figure III-1 le tracé des courbes I(V), et sur la figure III-2 celui des courbes C(V) pour les deux faces A(Cd) et B(Te).

L'examen de ces courbes nous permet de déduire que :

- Le courant de fuite de la face Cd est plus faible que celui de la face Te.
- A partir d'une représentation semi-log des courbes de la figure II-1 on a estimé le facteur d'idéalité et l'avons trouvé égal à 2.2 pour les deux faces.

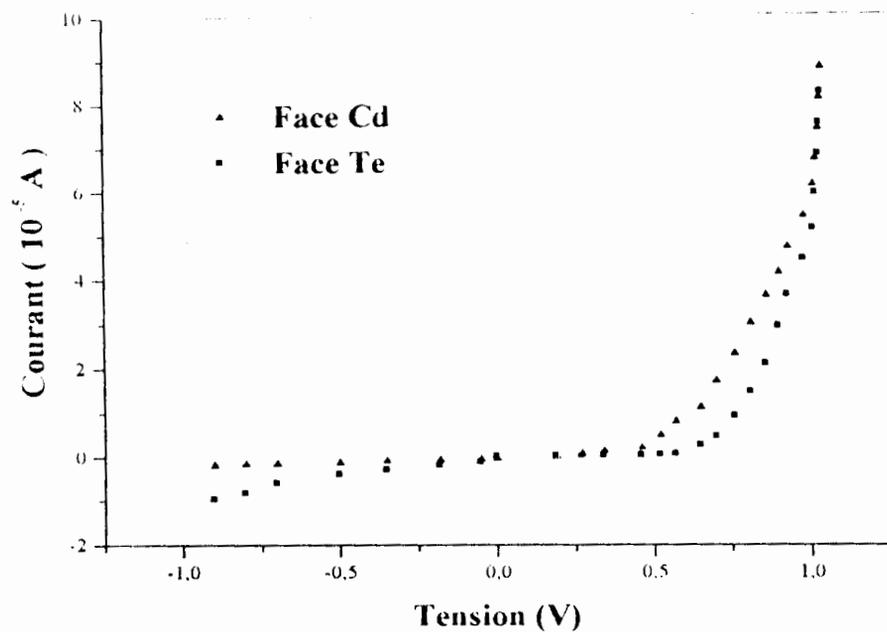


Fig. III-1 Caractéristiques I(V) pour CdTe non hydrogéné.

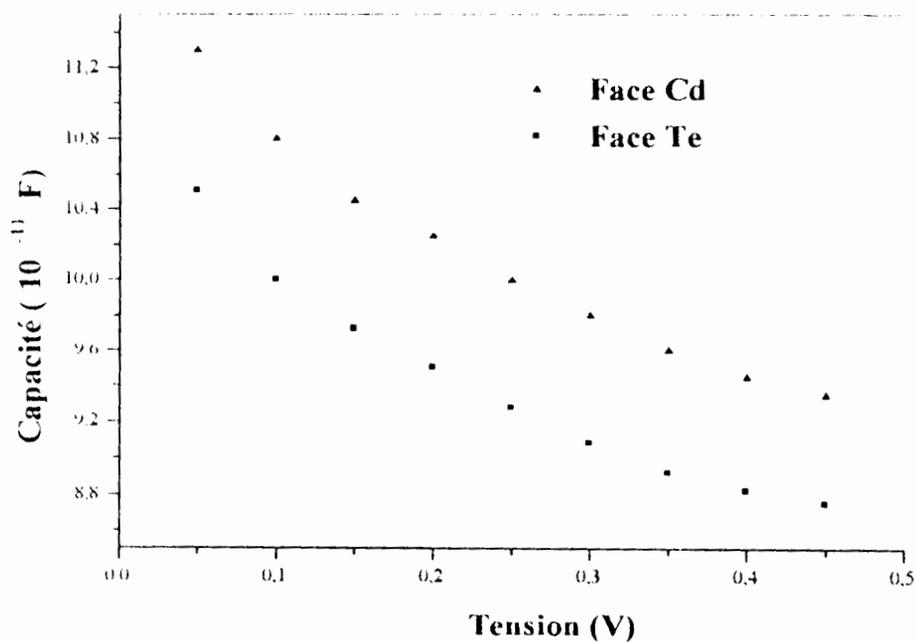


Fig. III-2. Caractéristiques C(V) pour CdTe non hydrogéné

- La densité d'états de surface relative à la face Cd est inférieure à celle de la face Te, comme on peut le constater sur la figure III-2 où la courbe $C(V)$ relative à la face Cd se rapproche plus de la courbe idéale que celle de la face Te.

Pour terminer cette analyse de polarité nous avons tracé les courbes $1/C^2(V)$ (Fig III-3), ce qui nous a permis, en utilisant le modèle d'ancrage du niveau de Fermi [37] d'identifier le défaut majoritaire sur chaque face. En effet ces courbes nous donnent une barrière de 0.73 V sur la face Cd et de 0.93 V sur la face Te, ce qui correspond respectivement aux lacunes de Cd, possédant un niveau dans le gap égal à 0.72 eV et aux lacunes de Te, possédant un niveau dans le gap variant selon les auteurs entre 0.9 et 1.1 eV [38].

Ces résultats sont reportés dans le tableau III-1

III.A-2-2 Propriétés de photoluminescence

Avant de présenter les résultats de cette étude il est indispensable de remarquer que les échantillons déformés que nous avons utilisé ont changé de défaut majoritaire [39] par rapport à l'état initial, la lacune de Te devient majoritaire sur la face Cd et la lacune de Cd sur la face Te.

Les figures III-4, III-5 montrent, respectivement, les spectres de photoluminescence à basse température, des régions haute et basse énergie pour les faces Cd et Te. Les principales transitions sont :

♦ A haute énergie :

D^0X : exciton lié à un donneur neutre, A^0X : exciton lié à un accepteur neutre, $X-L_0$: réplique à un phonon de l'exciton libre, A^0X-L_0 : réplique à un phonon de l'exciton piégé par un accepteur.

♦ A moyenne énergie :

Le pic à 1.555 eV est dû à la réplique à deux phonon de l'exciton piégé par un accepteur, le pic à 1.553 eV est lié au défaut (D^0 , A^0_{Li}) et le pic à 1.474 eV est lié au défaut (V_{Cd}^{2-} , In_{Cd}^+) qui est un complexe accepteur.

♦ A basse énergie :

Le pic à 1.407 eV est lié au complexe neutre $In V_{Cd}$ et le pic à 1.11 eV est dû à la lacune de Cd doublement ionisée (V_{Cd}^{2-}).

L'analyse des spectres nous a permis de tirer les constatations suivantes :

- Apparition d'un pic près de A^0X sur la face Te, identifié comme étant dû aux atomes de Li en site Cd [40].

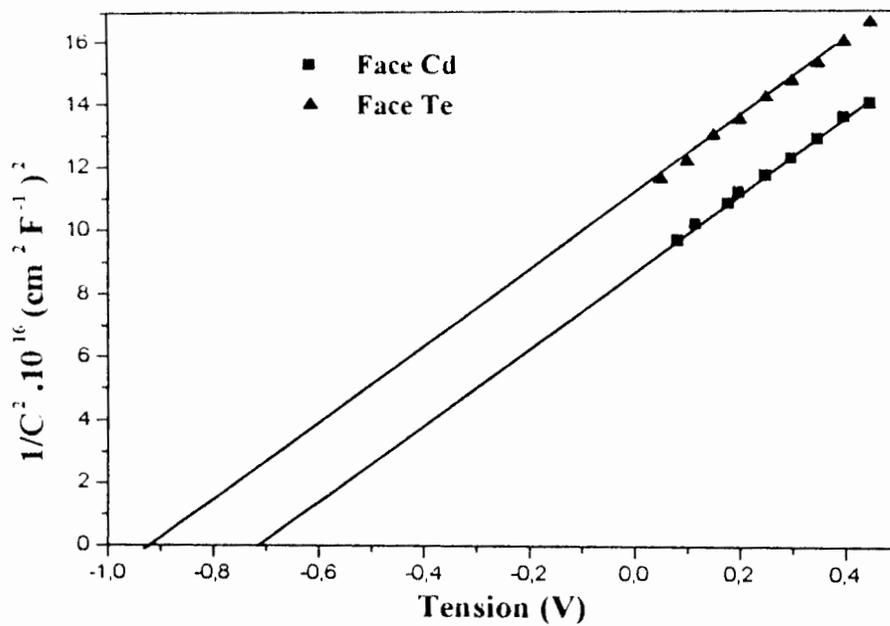


Fig. III-3. Caractéristiques $(1/C^2)$ -V pour CdTe non hydrogéné.

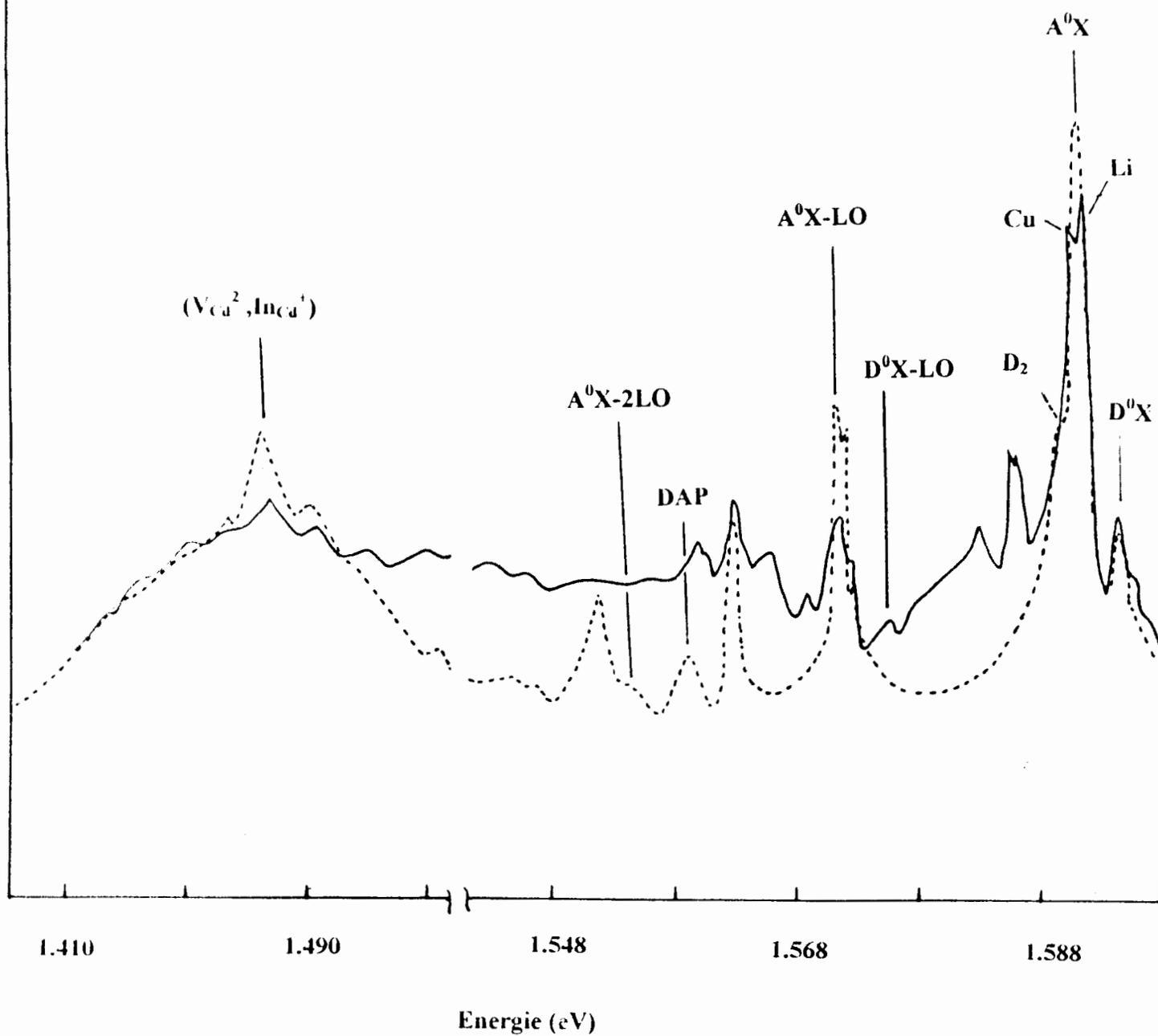


Fig III-4 Spectre de photoluminescence à basse température (région haute énergie) pour CdTe, non hydrogéné : (a) face Cd, (b) face Te.

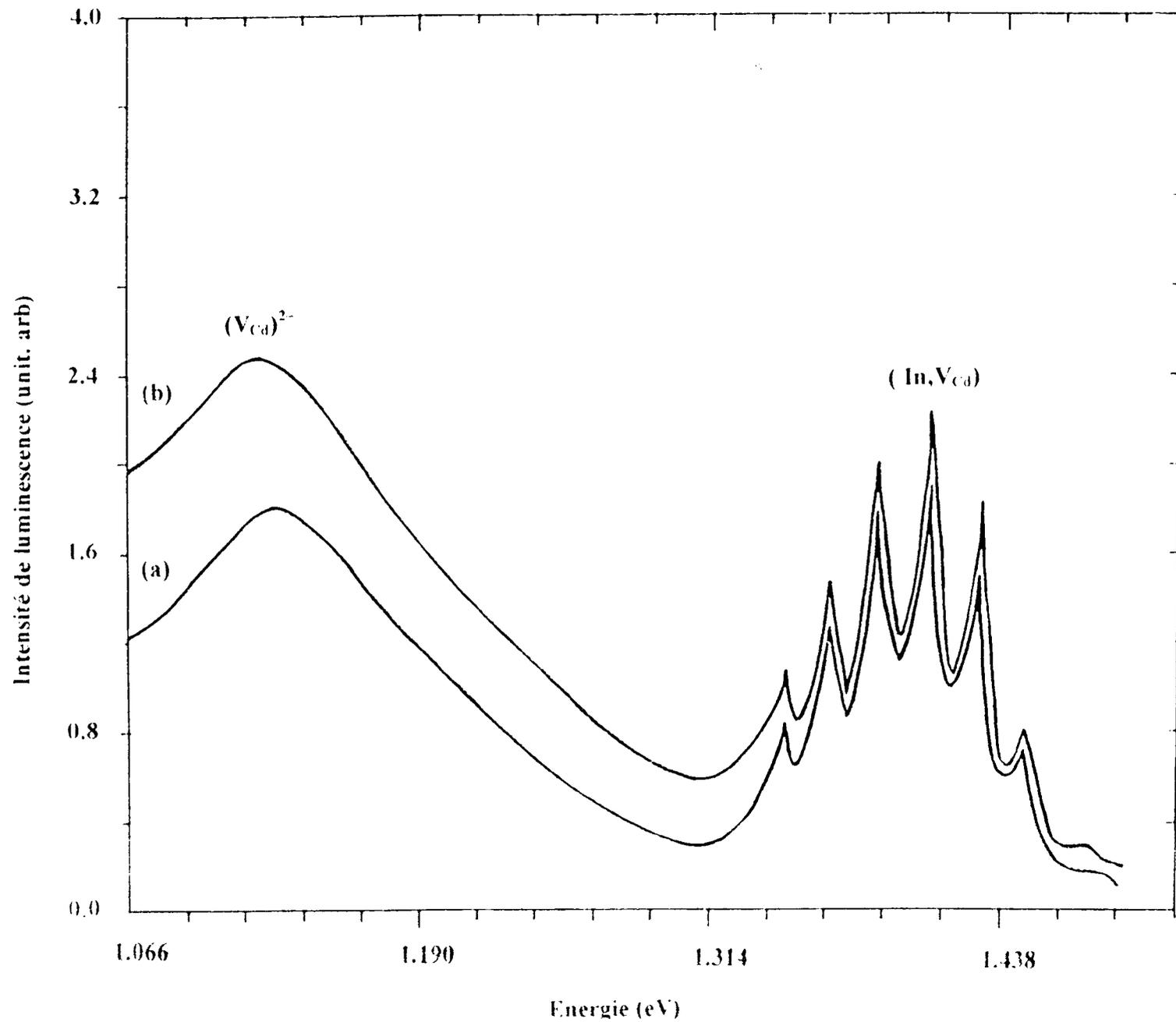


Fig III-5. Spectre de photoluminescence à basse température (région basse énergie) pour CdTe non hydrogéné (a) face Cd, (b) face Te.

- L'intensité des pics (In, V_{Cd}) et $(V_{Cd})^2$ est plus grande sur la face Te que sur la face Cd, ce qui est logique car la face Te est caractérisée par une concentration plus élevée de lacunes de Cd, ce qui confirme par ailleurs les résultats de K. Guergouri et al [39].
- La faible différence des intensités des pics (In, V_{Cd}) liés aux deux faces polaires est due sans doute à la contribution de l'atome In, qui semble être plus grande sur la face Cd.

III.A-3 Etude de l'effet de l'hydrogène

III.A-3-1 Propriétés électriques

Le tableau III-1 donne les valeurs de N_D et ϕ_B avant et après hydrogénation. Nous constatons que :

Face	Avant hydrogénation			Après hydrogénation		
	$N_D(10^{14} \text{cm}^{-3})$	ϕ_B (V)	Défaut majoritaire	$N_D(10^{14} \text{cm}^{-3})$	ϕ_B (V)	Défaut majoritaire
Cd	1.05	1.73	V_{Cd}	0.40	0.91	V_{Te}
Te	1.1	0.93	V_{Te}	0.46	0.91	V_{Te}

Tableau III-1 : Comparaison des paramètres des deux faces avant et après hydrogénation pour CdTe.

- Il y a diminution de la concentration des donneurs N_D , d'environ la moitié, sur les deux faces.
- La hauteur de barrière ϕ_B change pour la face Cd, elle passe de 0.7 à 0.91 V.

Pour expliquer ces résultats nous proposons ce qui suit :

- La diminution de N_D est due à la passivation des donneurs par l'hydrogène.
- L'augmentation de ϕ_B sur la face Cd est le résultat de l'interaction entre l'hydrogène et les lacunes V_{Cd} , ce qui entraîne la passivation de celles-ci, ce qui a comme conséquence de laisser une grande quantité de lacunes V_{Te} sur cette face. La face Te par contre est caractérisée par l'interaction de l'hydrogène avec le tellure pour créer d'autres lacunes V_{Te} par la formation de l'entité volatile TeH_2 [40].

III.A-3-2 Propriétés de photoluminescence

L'hydrogénation des cristaux de CdTe a entraîné les changements suivants (Fig III-6-1et2) , (Fig III-7) et (Fig III-8).

◆ **Sur la face Te :**

- Une légère diminution des pics A^0X et (In, V_{Cd}) .
- Une importante diminution de D^0X .
- Une forte réduction de $(V_{Cd})^{2-}$.

◆ **Sur la face Cd :**

- La diminution de tous les pics, celles de D^0X et de $(V_{Cd})^{2-}$ étant plus importantes.

◆ **Sur les deux faces :**

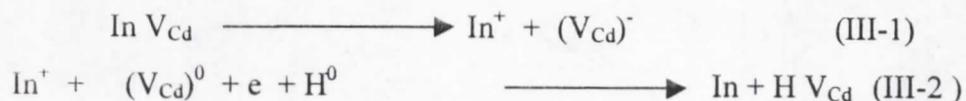
- L'apparition de la bande des transitions inter-impuretés entre 1.492eV et 1.557eV.
- La forte réduction de (In^+, V_{Cd}^{2-}) .

Les explications que nous proposons à ces différentes observations sont les suivantes :

- La réduction de A^0X , pic dû aux centres accepteurs qui peuvent être des atomes de Cu ou des lacunes $(V_{Cd})^-$ [41] ou les deux en même temps [1], est due au fait que l'hydrogène possède une affinité plus grande pour le tellure, qui est l'élément dominant sur la face Te.

Pour la face Cd où l'élément majoritaire est l'atome de Cd, l'hydrogène a une tendance, s'il n'a pas d'atomes de Te près de lui, à interagir avec les dopants ou les impuretés, donc il forme des complexes hydrogène dopant [42], l'accepteur étant ici l'atome de Cu.

- La diminution du pic (In, V_{Cd}) est expliquée à partir de la réaction [43]:



- La faible diminution de ce pic sur la face Te est expliquée également par la formation de l'entité $Te H_2$.

- La passivation de $(V_{Cd})^{2-}$ et de (In^+, V_{Cd}^{2-}) est expliquée par Biglari [44] par les réactions :

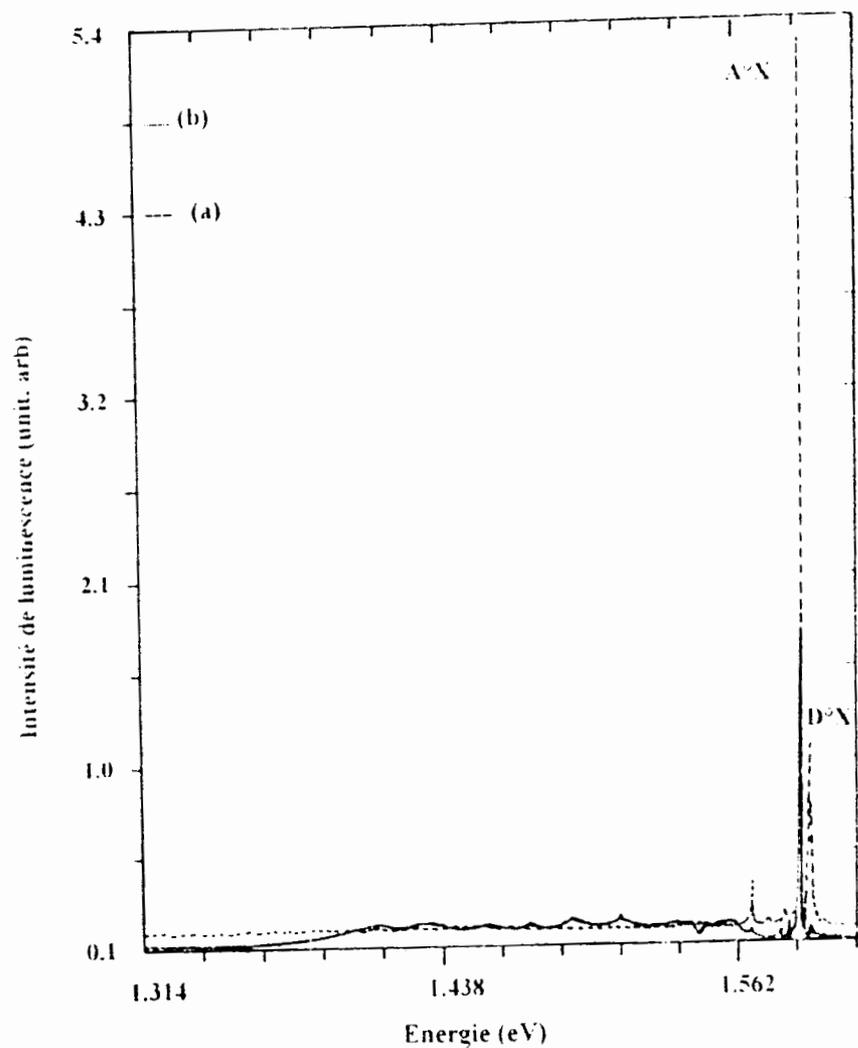


Fig III-6-1 Spectre de photoluminescence à basse température
(région haute énergie)
pour CdTe, face Cd : (a) non hydrogéné, (b) hydrogéné.

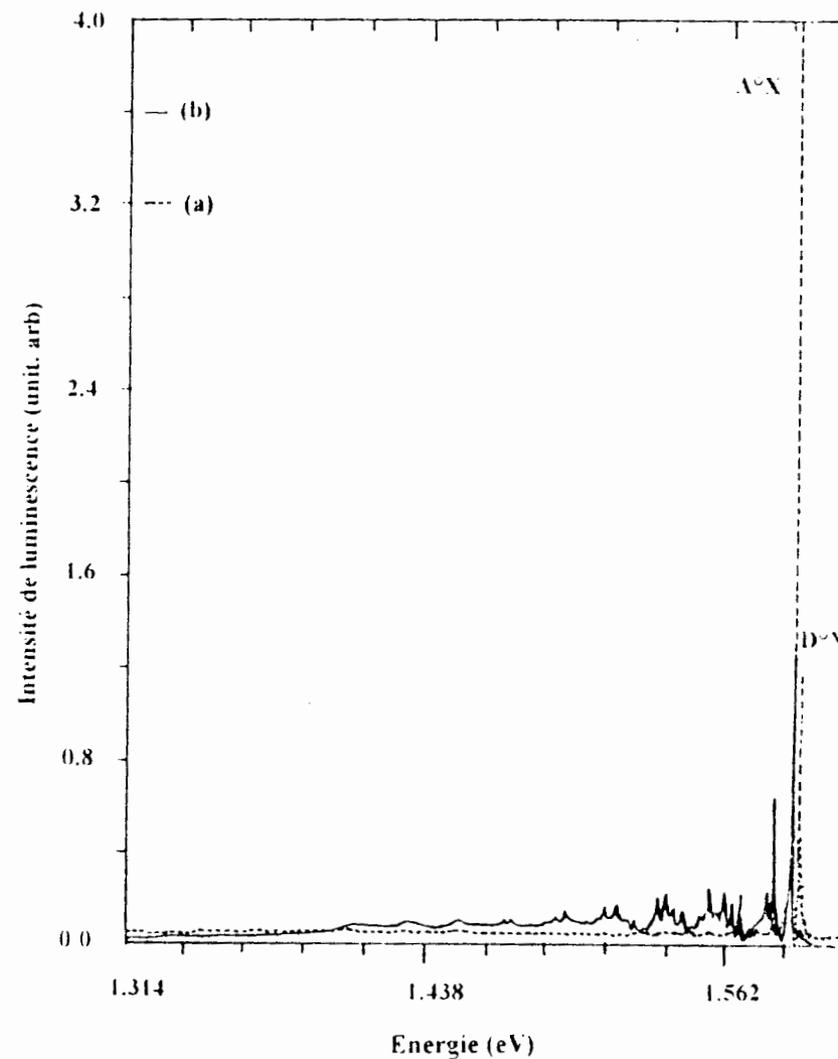


Fig III-6-2 Spectre de photoluminescence à basse température
(région haute énergie)
pour CdTe, face Te : (a) non hydrogéné, (b) hydrogéné.

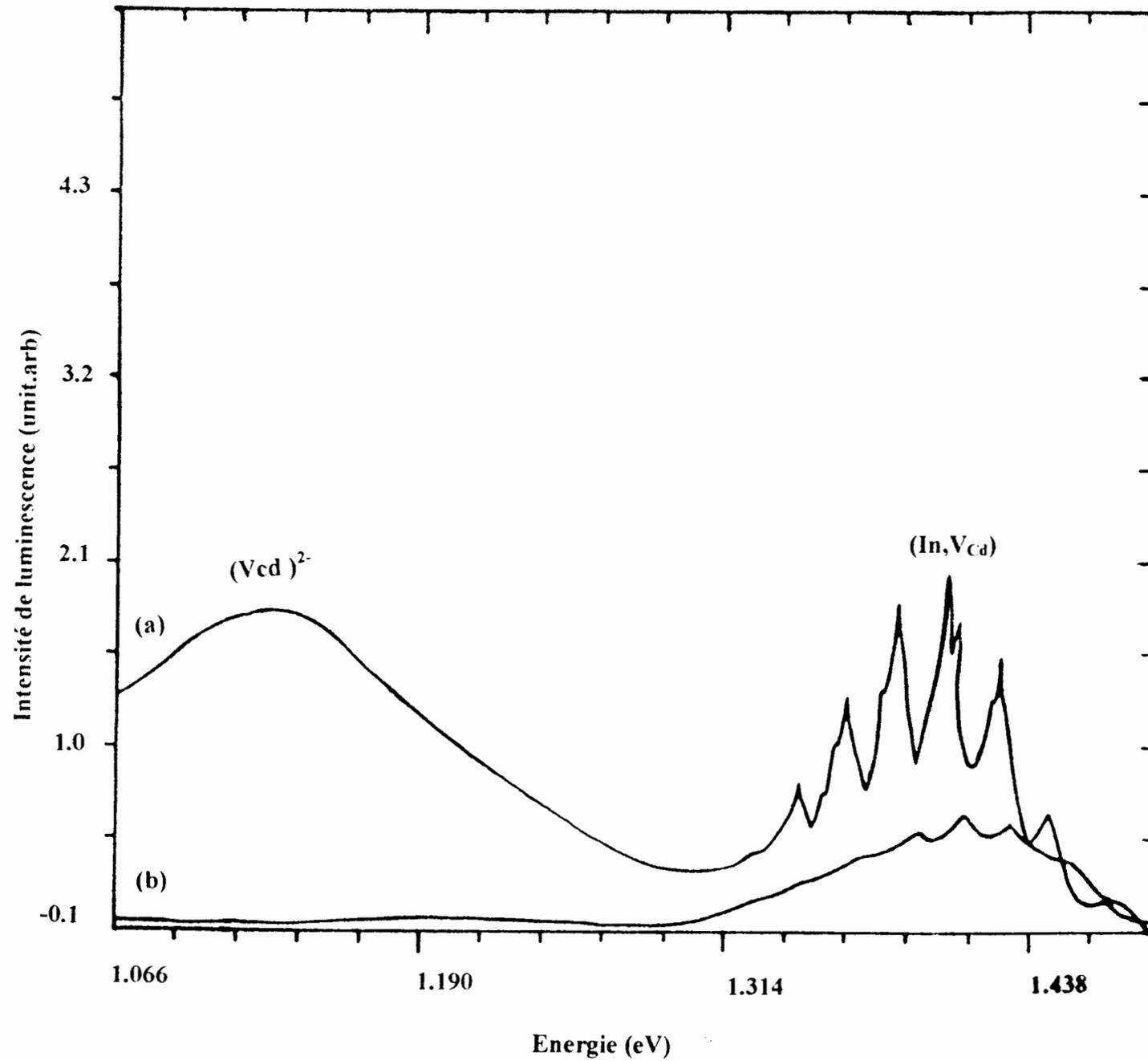


Fig III-7 Spectre de photoluminescence à basse température (région basse énergie)
pour CdTe, face Cd : (a) non hydrogéné, (b) hydrogéné

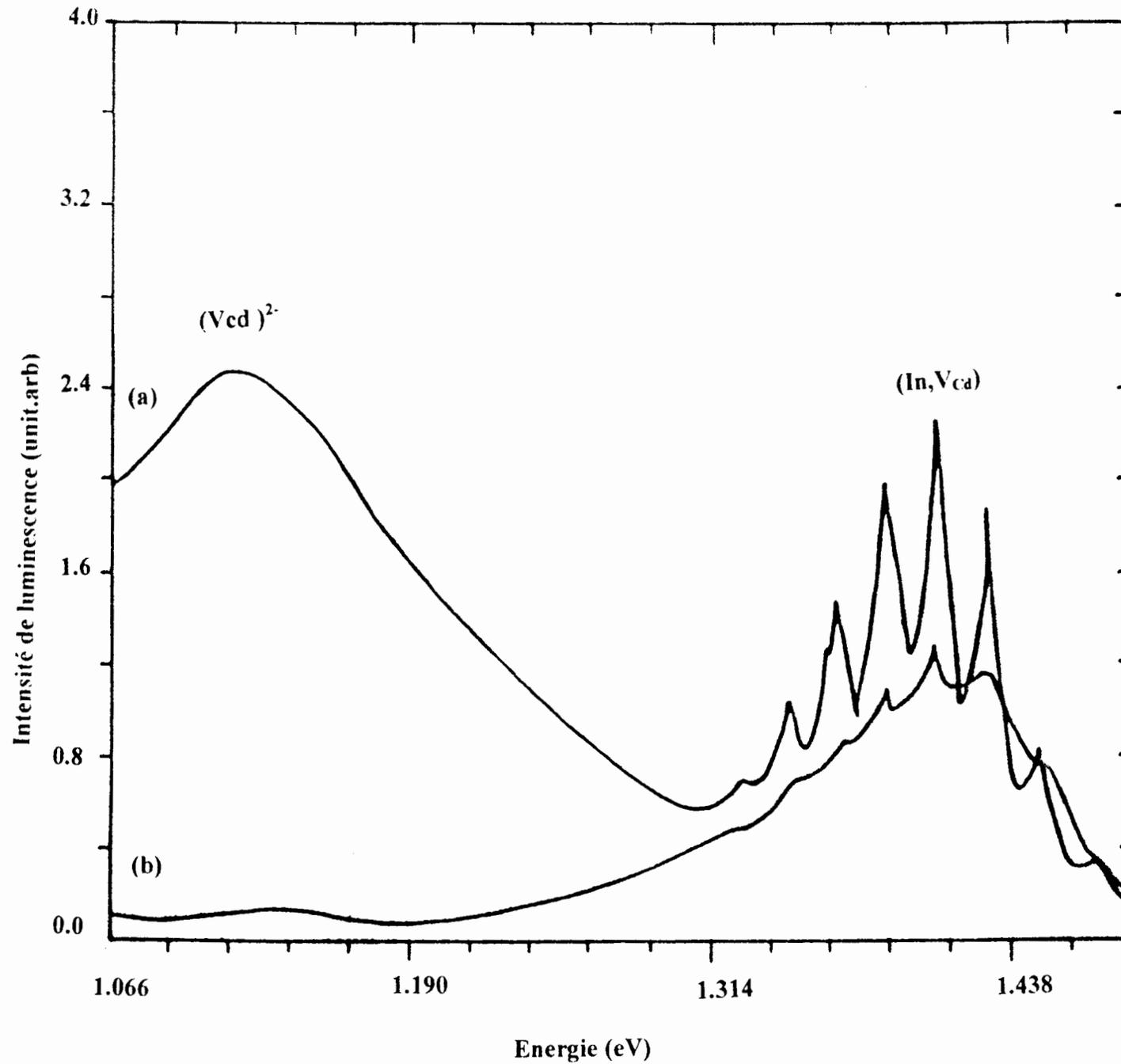
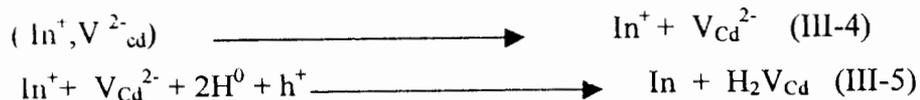


Fig III-8 Spectre de photoluminescence à basse température (région basse énergie)
pour CdTe, face Te: (a) non hydrogéné, (b) hydrogéné



III.A-3-3 Mesures par spectroscopie UV-visible

Ces mesures (Fig III-9) ont permis de suivre le déplacement du bord d'absorption après hydrogénation. On remarque que l'énergie du bord d'absorption passe de 1.448 à 1.458 eV, qui indique que ce dernier passive le niveau donneur proche du bas de la bande de conduction.

III.A-3-4 Mesures par absorption IR

Les spectres IR réalisés à 300 K (Fig III-10 a et b) nous ont permis de repérer trois pics importants, situés aux fréquences de 1522.22 cm^{-1} , 2360.36 cm^{-1} et 3747.55 cm^{-1} liés respectivement aux vibrations des molécules Li H, Cd In et Cu H [45,46,47].

Sur le tableau III-2 nous avons reporté les intensité des trois pics pour les faces Cd et Te.

Fréquence (cm^{-1})		1522.52	2360.36	3747.75
Molécule		LiH	CdIn	CuH
Intensité (Unit.arb)	Face Cd	4.5	2.1	4.6
	Face Te	3.9	1.5	3.6

Tableau III-2 : Intensité des pics liés aux molécules repérés sur les deux faces Cd et Te.

Ces résultats nous permettent de remarquer que le pic lié à Li-H est plus intense sur la face Cd par rapport à la face Te. Cette constatation est expliquée par le fait que sur la face Te, où l'on a l'atome Te comme élément majoritaire, l'hydrogène interagit plus avec le tellure, ce qui n'est pas le cas sur la face Cd où l'hydrogène préfère interagir avec les impuretés qu'avec les élément de base du matériau autres que le tellure.

Le pic dû à la vibration de la molécule Cd-In est plus intense sur la face Cd puisque l'atome Cd est majoritaire sur cette face.

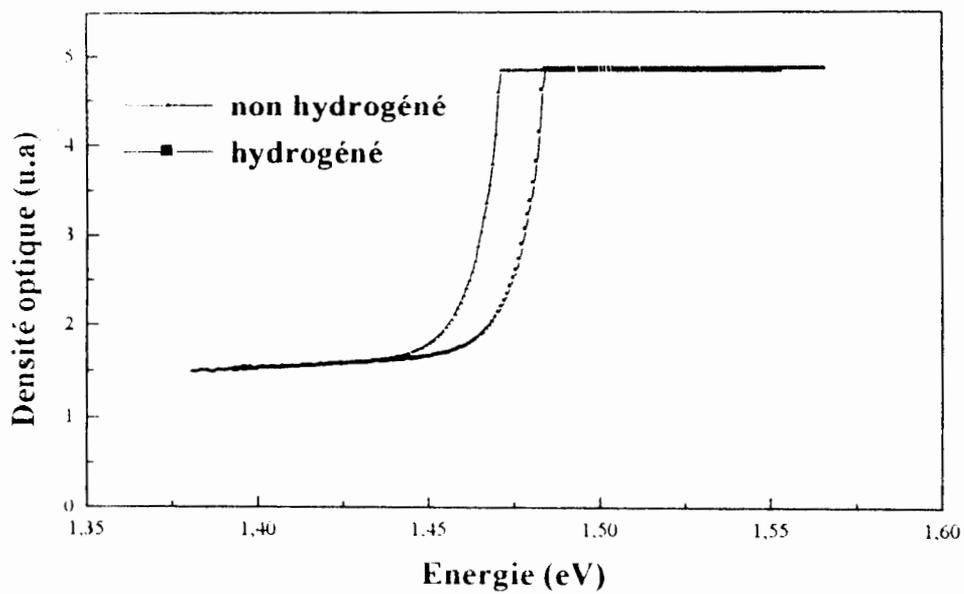


Fig. III-9 Spectres UV-Visible pour CdTe;
 — non hydrogéné, —■— hydrogéné.

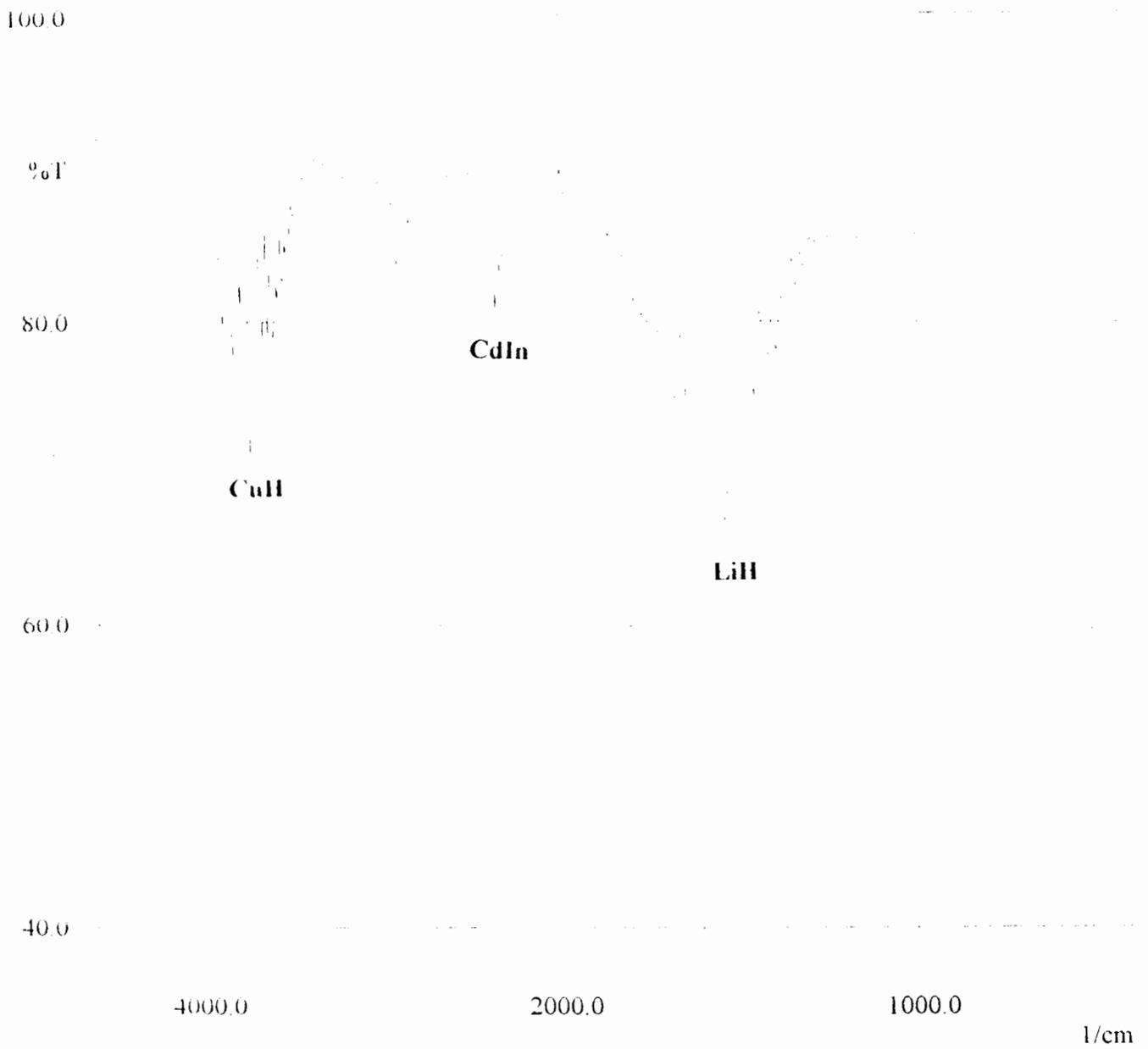


Fig III-10 -a) Spectre d'absorption infrarouge (à température ambiante) pour CdTe hydrogéné (face Cd).

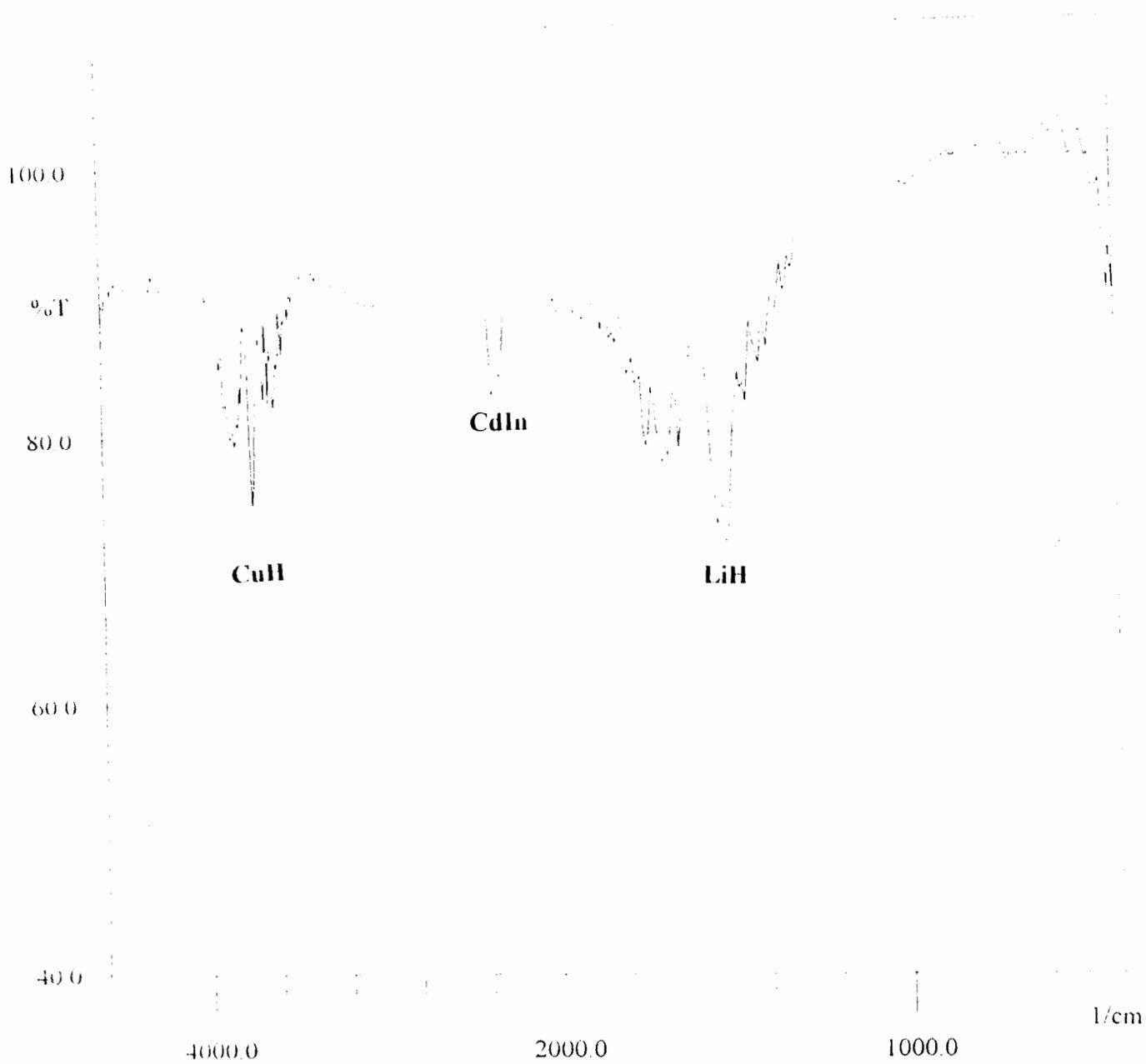


Fig III-10- b) Spectre d'absorption infrarouge(à température ambiante)
pour CdTe hydrogéné (face Te).

L'intensité du pic lié à la molécule Cu-H est plus grande sur la face Cd à cause de la concentration élevée des lacunes de Cd sur cette Face, ce qui favorise la substitution de Cd par Cu et par suite l'interaction de ce dernier avec l'hydrogène pour former la molécule Cu-H.

III-B CdZnTe de type p

III.B-1 Introduction

Le but de l'étude de ce matériau est de voir l'effet de l'hydrogène sur un matériau de meilleur qualité cristalline que CdTe d'une part, et d'autre part de voir son influence sur un matériau de type p.

La qualité cristalline est améliorée à l'aide de l'utilisation de la croissance Bridgman horizontale d'une part, et d'autre part par l'introduction dans la matrice, de l'impureté isoelectronique, le zinc.

Pour l'étude de ce matériau, nous allons procéder de la même façon que pour CdTe.

III.B-2 Influence de la polarité

Les résultats obtenus sont déduits à partir de l'analyse des courbes $I(V)$ (Fig III-11), $C(V)$ (Fig III-12) et $1/C^2(V)$ (Fig III-13), en utilisant la structure In-CdZnTe-Au.

Les courbes $I(V)$ nous permettent d'estimer le courant de saturation et par suite d'avoir une idée sur le courant de fuite, celles de $C(V)$ nous permettent d'estimer qualitativement la densité d'états de surface et enfin les courbes $1/C^2(V)$ permettent de calculer la concentration de dopage et la hauteur de barrière de Schottky ϕ_B pour identifier le défaut majoritaire.

Le tableau III-3 regroupe les différents résultats obtenus par mesures électriques.

	Face Cd	Face Te
$N_A (10^{13} \text{ cm}^{-3})$	0.92	1.14
$\phi_B (V)$	0.64	0.7
$I_S (10^{-7} A)$	6.5	7.5

Tableau III-3 Mesures électriques avant hydrogénation

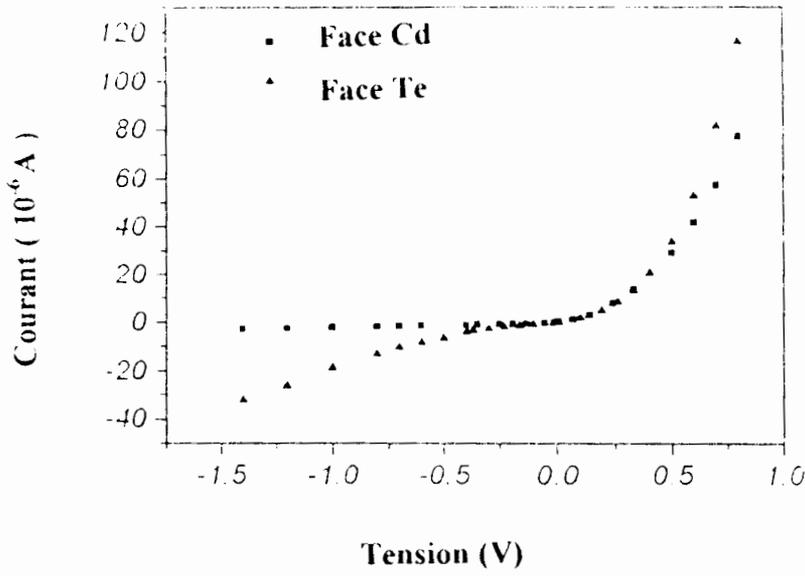


Fig III-11 Caractéristiques I(V) pour CdZnTe non hydrogéné.

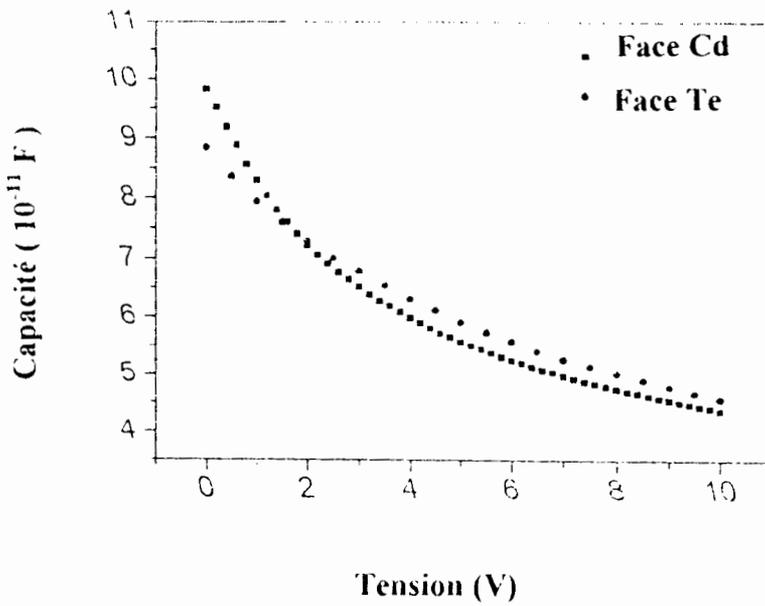


Fig III-12 Caractéristiques C(V) pour CdZnTe non hydrogéné.

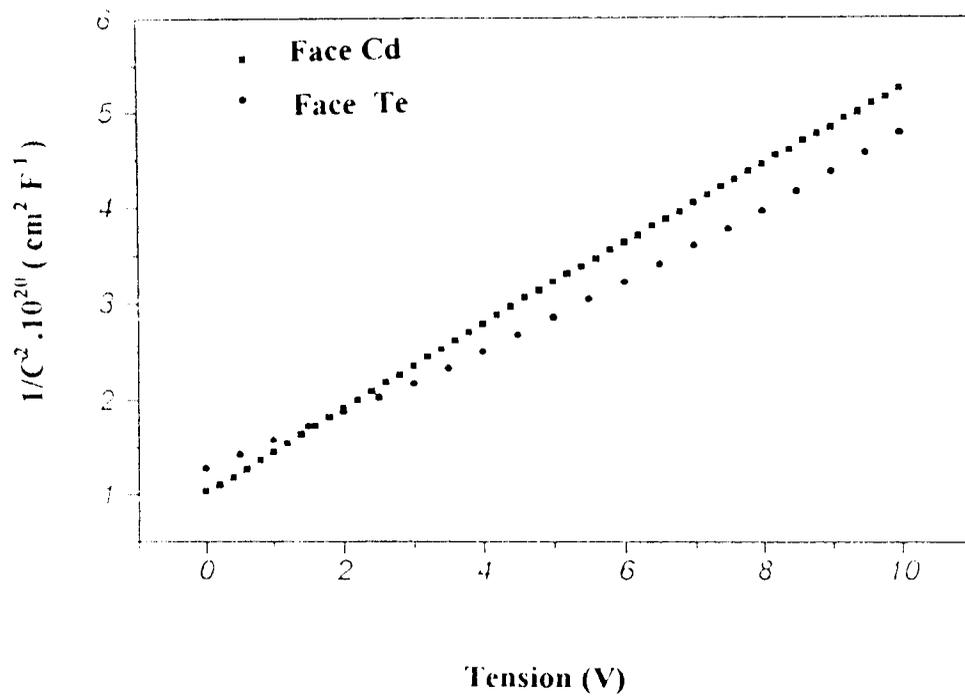


Fig III-13 Caractéristiques $(1/C^2)$ -V pour CdZnTe non hydrogéné.

Nous remarquons que le courant de fuite est plus faible sur la face Cd ainsi que la densité d'états de surface.

La concentration d'accepteurs N_A , plus petite sur la face Cd que sur la face Te indique que les accepteurs participant fortement à cette concentration sont autres que les lacunes V_{Cd} .

La valeur de 0.64 V de la hauteur de barrière ne pouvant pas être attribuée à la lacune de Cd, K.Guerguiri et N.Brihi proposent le complexe (V_{Cd}, Cu) comme défaut majoritaire encrant le niveau de Fermi suivant ce niveau, parce que Cu, qui occupe un site substitutionnel de Cd, participe à la concentration d'accepteurs [40], car les énergies qui lui sont liées sont d'après Zanio [1] situées entre 0.88 et 1.23 eV à partir de E_c . Ce phénomène peut être expliqué par le fait que la concentration de lacunes V_{Cd} est diminuée par l'introduction de Zn qui se place en site Cd.

La hauteur de barrière de 0.7 eV sur la face Te est logiquement attribuée à la lacune de Te, Zn n'ayant aucun rôle à jouer vis à vis d'elle.

III.B-3 Etude de l'effet de l'hydrogène

III.B-3.1 Propriétés électriques

Les informations concernant le comportement électriques sont toujours déduites des courbes $I(V)$ (fig III-14), $C(V)$ (fig III-15) et $1/C^2(V)$ (fig III-16).

Les courbes $I(V)$ nous permettent de dire que le courant de fuite sur la face Cd est inférieur à celui de la face Te. Les courbes $C(V)$ indiquent, qualitativement, une densité d'états de surface plus faible sur la face Cd. Les courbes $1/C^2(V)$, quant à elles, nous ont donné les résultats regroupés dans le tableau III-4.

Face	Avant Hydrogénation			Après Hydrogénation		
	$N_A(10^{13} \text{cm}^{-3})$	$\phi_B(V)$	Défaut majoritaire	$N_A(10^{13} \text{cm}^{-3})$	$\phi_B(V)$	Défaut majoritaire
Cd	0.92	0.64	(V_{Cd}, Cu)	0.24	0.7	V_{Te}
Te	1.14	0.7	V_{Te}	0.18	0.7	V_{Te}

Tableau III-4 : Comparaison des paramètres des deux faces avant et après hydrogénation pour CdZnTe.

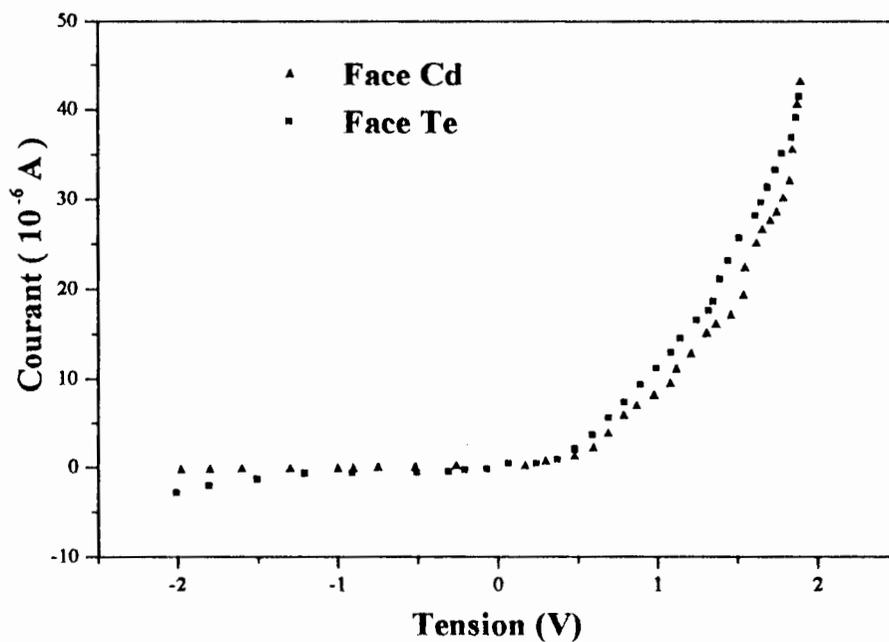


Fig. III-14 Caractéristiques I(V) pour CdZnTe hydrogéné

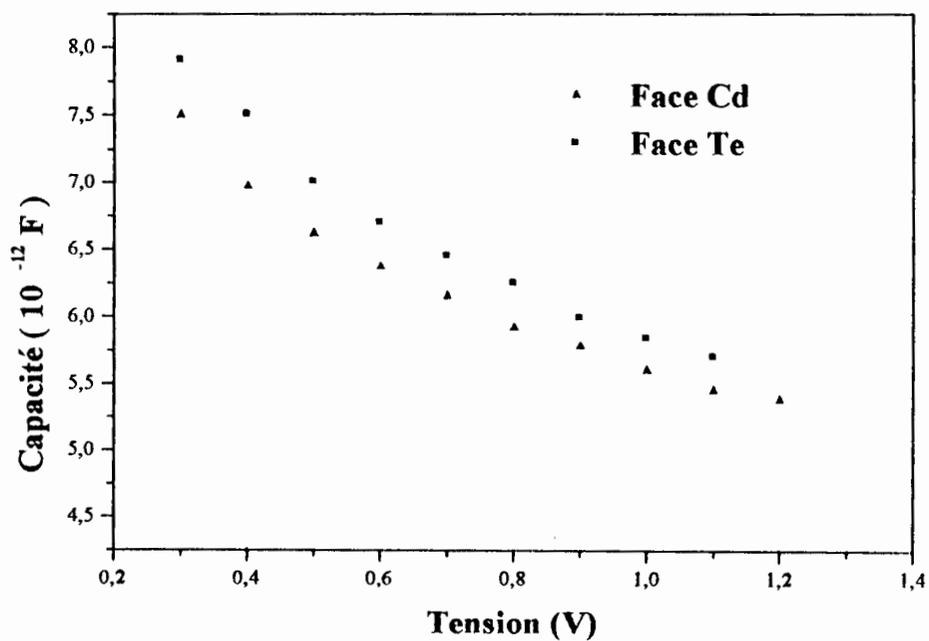


Fig. III-15 Caractéristiques C(V) pour CdZnTe hydrogéné.

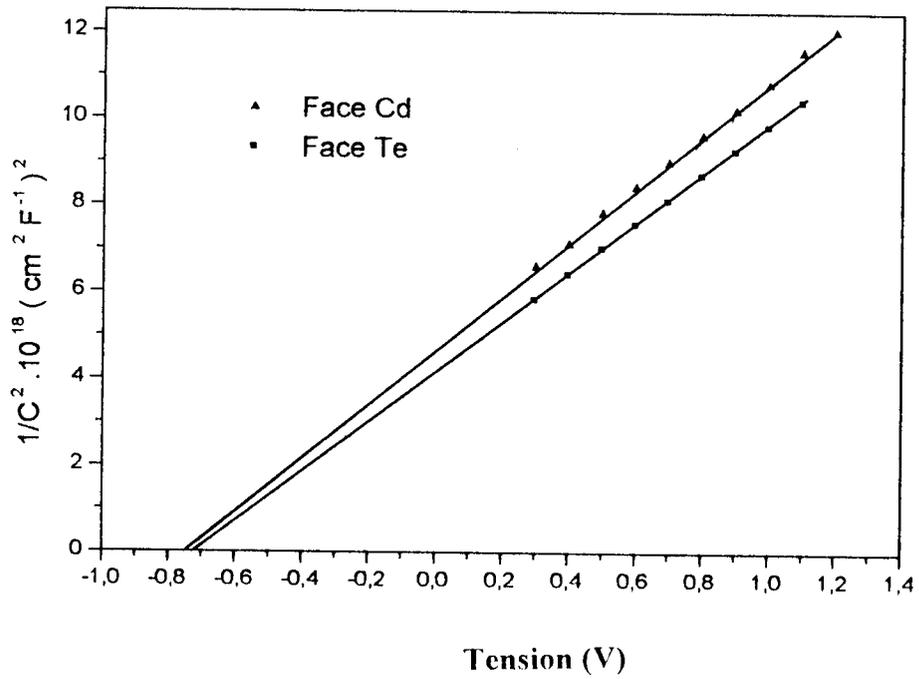


Fig. III-16 Caractéristiques $(1/C^2)$ -V pour CdZnTe hydrogéné

Nous remarquons d'après ces résultats que pour la face Cd, la barrière de potentiel change de valeur après hydrogénation, elle passe de 0.64 V à 0.7 V, ce qui signifie qu'il y a changement du défaut majoritaire ; on est passé de $[V_{Cd}, Cu]$ à V_{Te} .

L'explication que nous proposons à ce phénomène est que l'hydrogène neutralise le défaut $[V_{Cd}, Cu]$, ce qui est confirmé par la diminution de la concentration des accepteurs, qui passe de $0.92 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ à $0.24 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, et qui permet donc à la lacune de tellure d'être majoritaire. Sur la face Te, la lacune V_{Te} demeure majoritaire à cause du fait que l'hydrogène interagit avec le tellure pour former l'entité volatile TeH_2 et de créer d'autres lacunes de Te.

Nous notons également sur cette face une diminution de la concentration N_A , donc une passivation des accepteurs ; on est donc en présence de deux phénomènes en compétition, d'une part la passivation des accepteurs et d'autre part la création de donneurs V_{Te} . On explique cela par le fait que la concentration de dopage ($N_A - N_D$) est plus grande sur la face Te à cause du fait que la quantité de lacunes V_{Te} issues de l'hydrogénation est assez importante sur cette face.

III.B-3-2 Propriétés de photoluminescence

L'introduction de zinc dans la matrice de CdTe agit sur la largeur de la bande interdite selon la formule empirique [48] :

$$E_g = 1.604 + 0.42 x + 0.33 x^2$$

où x représente le pourcentage de zinc.

Les résultats obtenus sont illustrés par les figures III-17 et III-18 et le tableau (III-5)
Avant de faire l'analyse des spectres, il est important de remarquer trois choses :

- Les valeurs de E_g données dans le tableau III-5 sont celles de l'exciton libre X.
- Les cristaux utilisés ont subi une légère déformation qui a changé la valeur du gap et que nous avons reporté dans le tableau III-5.
- Les comparaisons sont faites entre les valeurs données dans le tableau III-5.

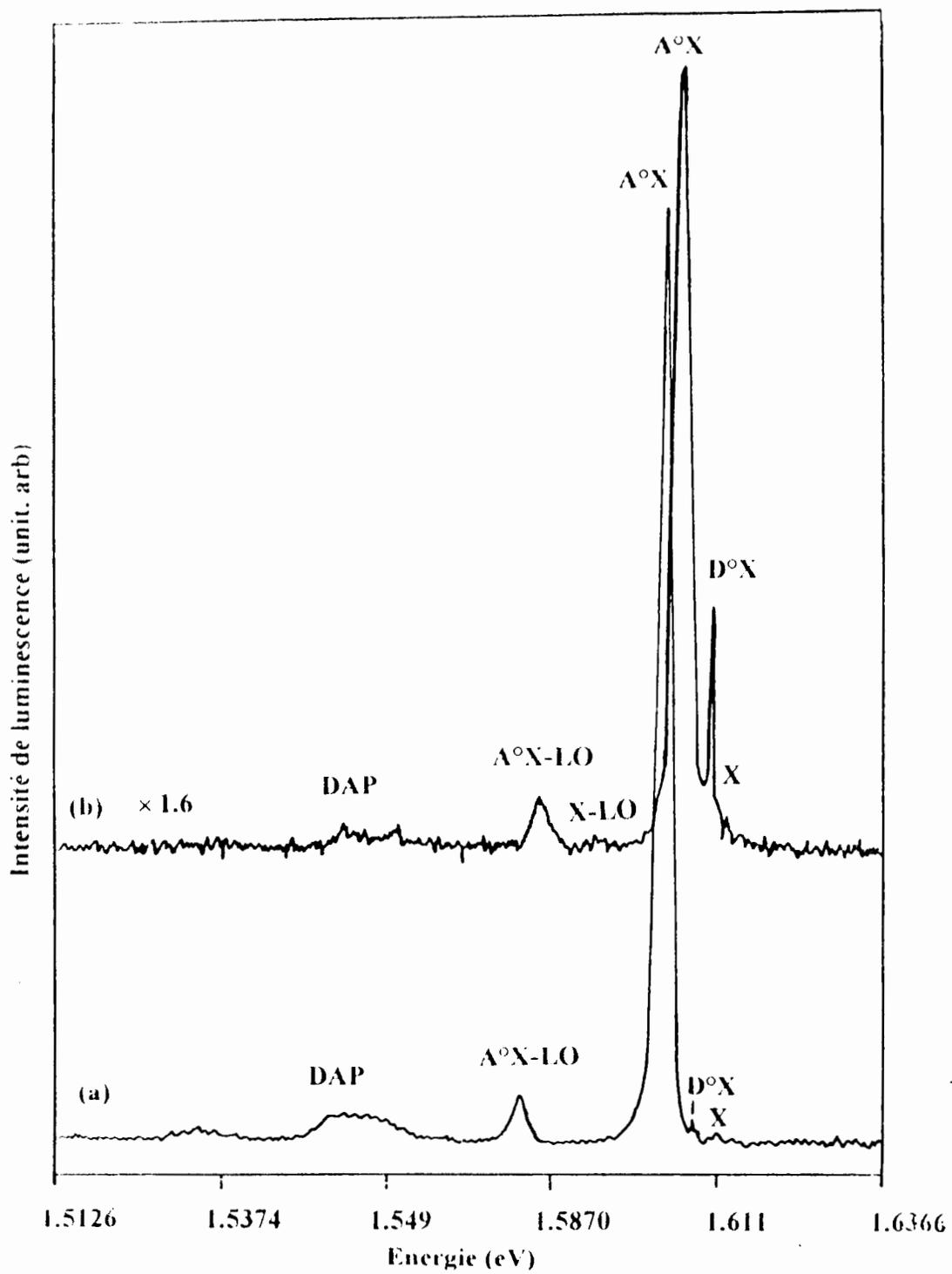


Fig III-17 Spectre de photoluminescence à basse température pour CdZnTe, face Cd :
 (a) non hydrogéné, (b) hydrogéné.

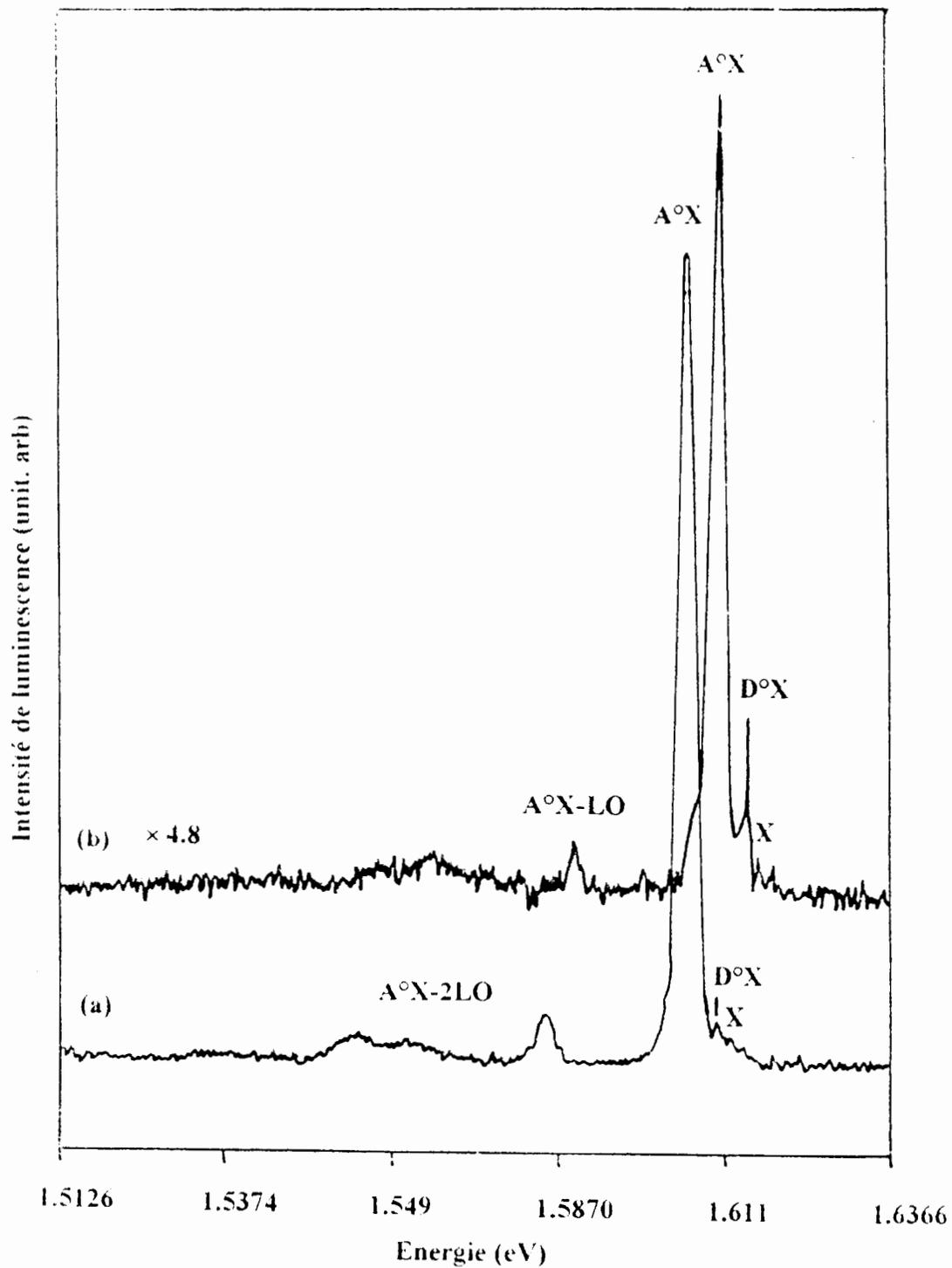


Fig III-18 Spectre de photoluminescence à basse température pour CdZnTe, face Cd :
 (a) non hydrogéné, (b) hydrogéné.

Etat du cristal	Face	Eg(eV)	$\Delta E_g(\text{ev})$	X%
Avant hydrogénation	Cd	1.6093	0.012	1
	Te	1.6116	0.0097	2
Après hydrogénation	Cd	1.6118	0.0025	3
	Te	1.6168	0.0052	3

Tableau III-5 Estimation des valeurs de E_g et de la N_A dans CdTe avant et après hydrogénation.

Après l'examen des différents spectres nous remarquons que l'hydrogénation a fait augmenter l'énergie du gap et la concentration de zinc. Ce résultat est expliqué par le fait que la température utilisée pour l'hydrogénation est suffisante pour faire passer le zinc depuis le volume à la surface, ce qui entraîne sur les deux faces une augmentation de la quantité de zinc de 1% environ. L'hydrogène, quant à lui, entre en interaction avec le tellure sur la face Te et avec les lacunes de Cd sur la face Cd, ce qui n'influe nullement sur l'augmentation de zinc et par suite sur E_g , ce que l'on peut voir d'ailleurs à partir de la diminution des raies A°X sur les deux faces, mais qui est plus importante sur la face Cd.

La bande à 1.5617 eV, faisant intervenir la lacune de Cd [(V_{Cd})] [49] est réduite après hydrogénation à cause de sa passivation par l'hydrogène.

III.B-3.3 Mesures par UV-Visible

Les résultats des mesures sont illustrés par la figure III-19, où l'on voit que l'énergie du bord d'absorption passe de 1.46 eV à 1.468 eV après hydrogénation.

En sachant que l'absorption se fait sur le niveau énergétique lié aux centres accepteurs (semiconducteur de type p) et conformément aux résultats des mesures électriques et de photoluminescence, l'augmentation de l'énergie du bord d'absorption est aisément expliquée par le fait que l'hydrogène passive ou neutralise les centres accepteurs.

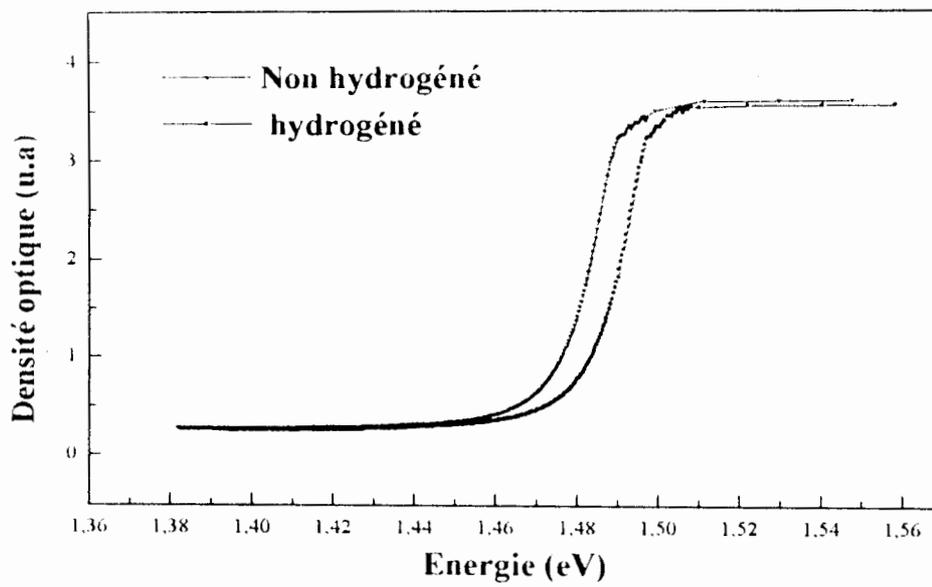


Fig. III-19. Spectres UV-Visible pour CdZnTe;
 — non non hydrogéné, - - - hydrogéné.

III.B-3-4 Mesures par absorption IR

Nous allons nous intéresser, comme pour CdTe, aux trois pics caractéristiques LiH, CdIn, et CuH. Les figures III-20 a et b nous ont permis d'avoir les résultats que nous avons regroupé dans le tableau III.4

Fréquence (cm ⁻³)		1522.52	2360.36	3747.75
Molécule		Li-H	Cd-In	Cu-H
Intensité (Unt.arb)	Face Cd	2.9	2.1	4.4
	Face Te	4.8	1.8	4.5

Tableau. III.6 : Intensité des pics liés aux molécules repérés sur les deux faces CdZnTe.

D'après ces résultats nous constatons que l'intensité du pic lié à la molécule LiH est plus grande sur la face Te par rapport à la face Cd, ce qui est logique en se référant aux résultats de photoluminescence où on voit l'apparition de Li sur la face Te. Mais cela semble être en contradiction avec le résultat obtenu pour CdTe où on remarque que l'hydrogène préfère interagir avec le Te qu'avec le Li sur cette face ; l'explication proposée est liée au fait que la liaison Zn-Te est plus énergétique que la liaison Cd-Te, ce qui freine un peu la formation de TeH₂ et permet donc à l'hydrogène d'interagir avec Li.

Pour la molécule CdIn on est en présence du même phénomène enregistré pour CdTe, donc on suggère la même explication.

L'explication de la constance du pic lié à CuH est la suivante : les résultats précédents (Tab III.5) montrent que la concentration de Zn est plus grande sur la face Te par rapport à la face Cd, ce qui signifie que la concentration de lacunes Cd est plus petite sur cette face, ce qui conduirait normalement à une intensité du pic lié à CuH plus petite, ce qui n'est pas le cas car comme pour le Li, l'hydrogène interagit avec les impuretés présentes dans le matériau, dont l'atome de cuivre.

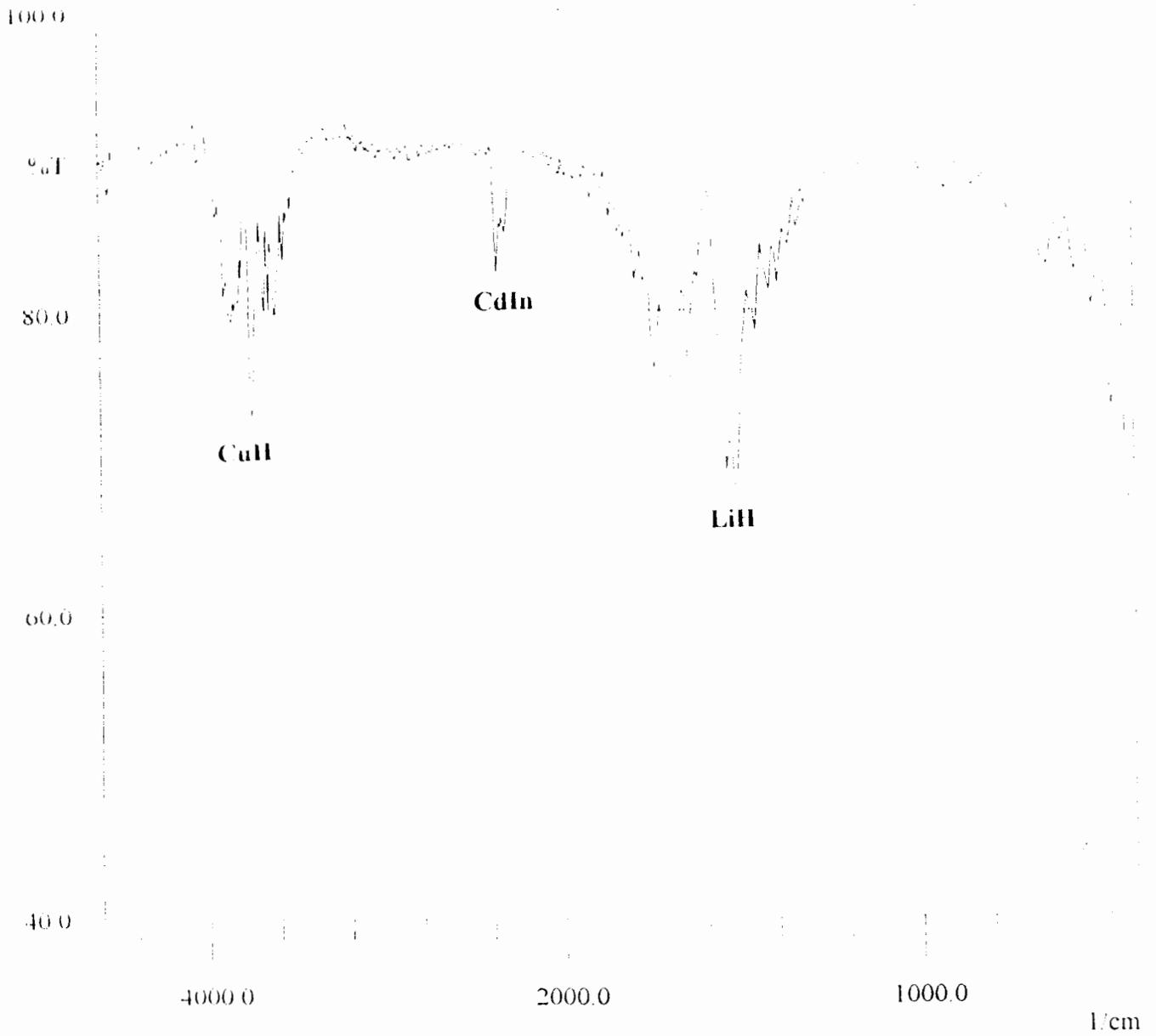


Fig III-20-a) Spectre d'absorption infrarouge (à température ambiante) pour CdZnTe hydrogéné (face Te).

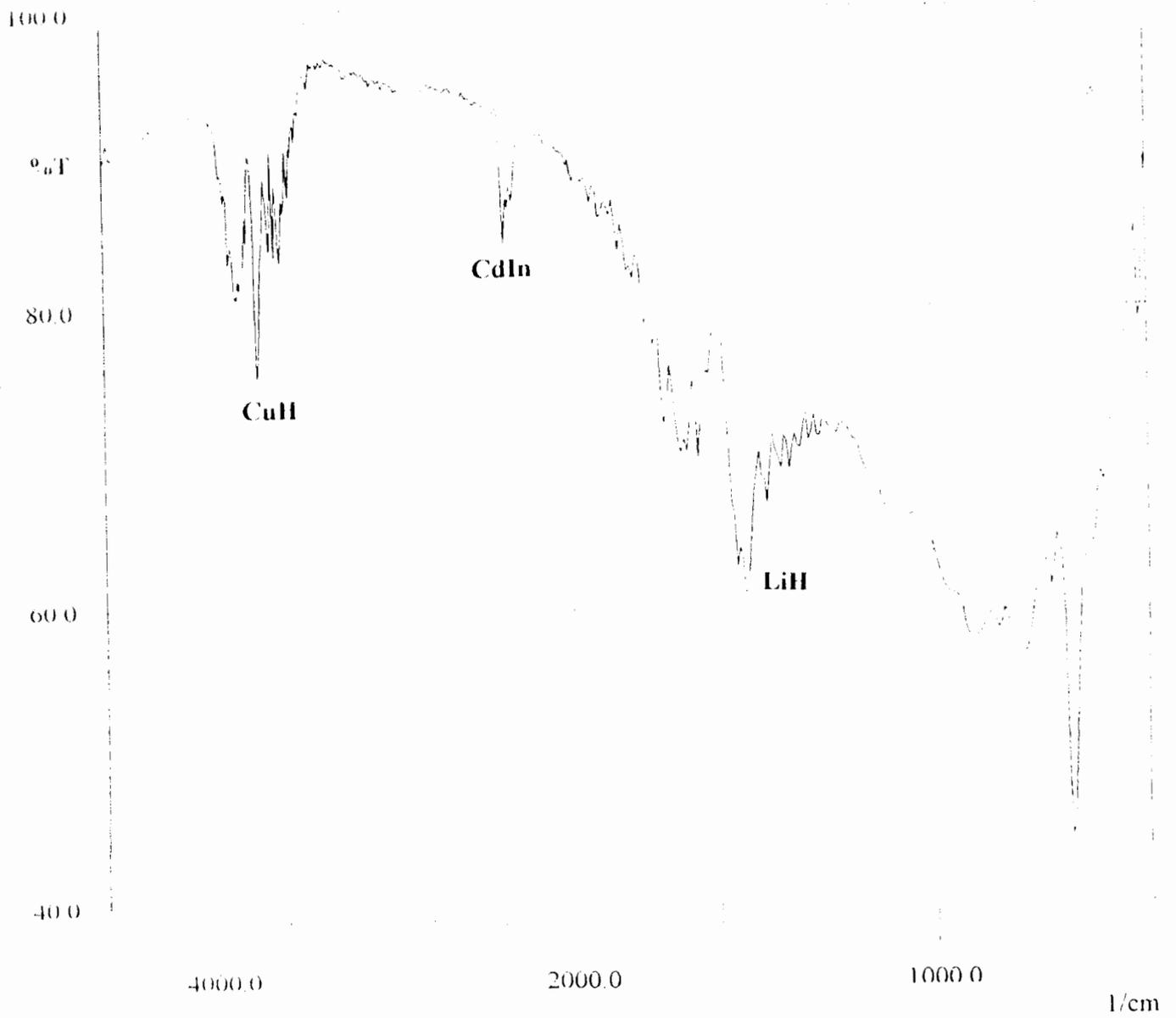


Fig III-20-b) Spectre d'absorption infrarouge (à température ambiante) pour CdZnTe hydrogéné (face Cd).

CONCLUSION GENERALE

Le travail entrepris dans cette thèse, a pour objectif essentiel, l'étude de l'effet de l'hydrogène sur les défauts ponctuels dans n-CdTe et p-Cd ZnTe, ainsi que sur leurs propriétés optoelectroniques.

Pour atteindre ce but, nous avons effectué nos expériences de caractérisation avant et après l'introduction de l'hydrogène dans ces matériaux, en prenant en considération la différence entre les propriétés des deux faces polaires Cd (111) et Te ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$).

Les méthodes de caractérisations utilisées sont les suivantes :

- les mesures électriques à partir des caractéristiques I(V) et C(V).
- la photoluminescence.
- la spectroscopie UV-Visible.
- la spectroscopie d'absorption infrarouge.

Les principaux résultats obtenus sont :

Effet de la polarité et de l'hydrogénation sur n-CdTe

Avant hydrogénation

- ❖ La densité d'états de surface et le courant de fuite sont plus faible sur la face Cd, ce qui indique que cette face est plus recommandée pour la réalisation de bonnes diodes Schottky.
- ❖ La lacune de cadmium (V_{Cd}) est le défaut majoritaire qui ancre le niveau de Fermi sur la face Cd, tandis que la lacune de tellure (V_{Te}) est le défaut majoritaire sur la face Te.
- ❖ Les échantillons utilisés pour la photoluminescence ayant subit au préalable une déformation ; la lacune V_{Te} devient majoritaire sur la face Cd et la lacune V_{Cd} devient majoritaire sur la face Te.
- ❖ Apparition d'un pic près de A^0X sur la face Te, lié à l'atome de lithium (Li) en site de cadmium.

- ❖ L'intensité des pics liés au complexe $(\text{In}, \text{V}_{\text{Cd}})$ et la lacune de cadmium doublement ionisée $(\text{V}_{\text{Cd}})^{2-}$ est plus grande sur la face Te à cause de la concentration élevée de lacunes de Cd sur cette face.

Après hydrogénation

- ❖ Une diminution de la concentration des donneurs N_D sur les deux faces polaires, ce qui indique que l'hydrogène a passivé l'activité électrique des donneurs en formant des complexes neutres hydrogènes-dopants.
- ❖ Le défaut majoritaire sur la face Cd, devient la lacune de Te à la place de la lacune de Cd à cause de la passivation des lacunes Cd par l'hydrogène. Sur la face Te, la lacune de Te reste le défaut majoritaire.
- ❖ Une importante diminution de l'intensité du pic D^0X lié aux donneurs, est en accord avec la diminution de la densité de donneurs N_D obtenue à partir des mesures électriques.
- ❖ La réduction des pics $(\text{V}_{\text{Cd}})^{2-}$ et $(\text{In}, \text{V}_{\text{Cd}})$ est due à l'interaction de l'hydrogène avec la lacune de Cd. Elle est plus forte sur la face Cd que sur la face Te; l'hydrogène interagit avec l'atome de tellure qui est majoritaire sur cette face et forme l'entité volatile TeH_2 .
- ❖ Apparition de la bande des transitions inter-impuretés entre 1.492 et 1.557 eV.
- ❖ Le déplacement du bord d'absorption UV-Visible, pour les deux faces Cd et Te s'explique par la passivation du niveau donneur proche du bas de la bande de conduction.
- ❖ L'hydrogénation a conduit à la formation de liaisons entre les impuretés et l'hydrogène que nous avons identifié par spectroscopie IR et qui sont CuH ($1522,22 \text{ cm}^{-1}$) et LiH ($3747,77 \text{ cm}^{-1}$).
- ❖ L'intensité du pic lié à la molécule LiH est plus grande sur la face Cd que sur la face Te, à cause de la forte interaction entre l'hydrogène et le tellure sur cette dernière.

- ❖ Le pic lié à CuH est plus intense sur la face cd; les atomes Cu occupent les sites vacants de Cd, puisque les lacunes de Cd sont majoritaires sur cette face.

Effet de la polarité et de l'hydrogénation sur p-CdZnTe

Avant hydrogénation

- ❖ Le courant de fuite reste plus faible sur la face Cd.
- ❖ Les mesures de la hauteur de la barrière indiquent que la lacune de Te est le défaut majoritaire sur la face Te, et que le complexe (V_{Cd}, Cu) représente le défaut majoritaire sur la face Cd.

Après hydrogénation

Nous notons les changements suivants :

- ❖ Une sensible diminution de la concentration de la densité des accepteurs N_A qui s'explique par la passivation des accepteurs par l'hydrogène en formant des complexes neutres hydrogène- accepteurs.
- ❖ Le défaut majoritaire devient la lacune V_{Te} sur les deux faces, l'hydrogène passive le défaut (V_{Cd}, Cu) sur la face Cd.
- ❖ L'augmentation de la concentration de zinc et de la largeur du gap E_g sur les deux faces est due à l'énergie thermique qui facilite la migration du zinc depuis le volume vers la surface.
- ❖ Une diminution de l'intensité des raies A^0X sur les deux faces, est en accord avec les résultats obtenus par mesures électriques.
- ❖ Le déplacement du bord d'absorption UV-Visible, pour les deux faces Cd et Te s'explique par la passivation du niveau accepteur proche du haut de la bande de valence.

- ❖ L'intensité du pic lié à la molécule LiH est plus grande sur la face Te; la liaison ZnTe est plus énergétique que la liaison CdTe ce qui freine un peu la formation de TeH₂ et permet donc à l'hydrogène d'interagir avec le Li.
- ❖ L'intensité du pic lié à la molécule CuH reste constante sur les deux faces.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BIBLIOGRAPHIE

- [1] K. Zanio, Semiconductors and semimetals, R.K. Willardson and C. Beer, Academic Press New York (1978)
- [2] M. Inyoue, I. Teramoto and Stakayanagi, J. Applied Physics, Vol **33**, N°8, 2578, (1962).
- [3] J.C. Philips, "Bonds and bands in semiconductors", Academic press, New york (1973).
- [4] Gross, E.F. Grigorouich, G.M. Pozdnyakou, I.V. Serdin, V.G. Suslina, Phys. Stat. Sol, **12**, 2352 (1971),
- [5] D. Denobel, J. C. Philips, Res. Rep, **14**, (1959).
- [6] Fasellim, V. Swaminathan, F. A. Kroger, Phys. Stat. Sol , **A29**, 465 (1975).
- [7] D. Imhoff, F. Gelsdorf, J. Castaing, Phys. Stat. Sol. , **A90**, 537-547 (1985).
- [8] E. Y. Gutmanas, N. Travitzky, U. Plitt and P. Haasen, Scripta. Metall, **13**, 293-302 (1979).
- [9] H. Mathieu, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, Masson (1987).
- [10] R. K. Route, M. Wolf and R. S. Feigelson, J. Cristal. Growth., **70**, 379-385 (1984)
- [11] K. Guergouri, Thèse de doctorat, université Paris 6, (1987).
- [12] E. Teyar, Thèse de Magister, université de constantine, (1998).
- [13] N. B. Hannay, Semiconductors (Champan and Hall), (1960).
- [14] P. Kirieev, La physique des semiconducteurs., Edit. Mir, (1975).
- [15] M. Aven and J. S. Prener, Physics and chemistry of II-VI compounds.
- [16] R. Schoenholz et al., J. Cryst. Growth., **72**, 72, (1985).
- [17] R. Triboulet et al., J. Cryst. Growth., **72**, 90, (1985).
- [18] H. Abethe., Report 43-12, Mit Radiation Laboratory, (1942).
- [19] D. V. Geppert, A. M. Cowley, B. V. Dore, J. Appl. Phys. , **37**, 6, 2458, (1966).
- [20] H. Benhacine, Thèse de Magister, (1994).
- [21] J. Bardeen, Phys. Rev., **71**, 717, (1947).
- [22] I. Tamm, Physik. Z. Sonjetinion, **1**, 733, (1948).
- [23] W. Shockly, G. L. Pearson, Phys. Rev, **74**, 232, (1948).
- [24] N. Fmott, Pro. Cambridge, Phil. Soc. , **34**, 568, (1938).
- [25] W. Scottky, Z. Phys. , **113**, 367, (1939).
- [26] F. Flores, C. Tejedor, J. Phys. Solid. State Phys. , **20**, (145-175), (1987).
- [27] V. Lrideout, Thin Solid Films, **48**, (261-291), (1978).

- [28] A. M. Cowley et S. M. Sze, *J. Appl. Phys.*, **36**, 3212, (1965).
- [29] A. L. Redeout, *Thin. Solid. Films*, **48**, 261-291, (1978).
- [30] A. Musa, Thèse, U.I.P. (1985).
- [31] A. Musa et al., *J. Appl. Phys.*, **54**, 3260 (1983).
- [32] J. P. Ponpon, *Solid State Electronics*, **28**, N° 7, (1985).
- [33] S. Mergui, Thèse de doctorat, Université Luis Pasteur, Strasbourg, (1991).
- [34] A. L. Fahrenbuch-Solar cells, **21**, 399-412, (1987).
- [35] C. R. Crowell, J. C. Sarace and S. M. Szé, *Trans. Met. Soc. AIME*, (**31Sze**), 233-478, (1965).
- [36] A. M. Goodman, *J. Appl. Phys.*, **34**, 329, (1963).
- [37] N. M. Forsyth, I. M. Dharmadasa, Z. Sobiesierski and R. H. Williams, **38**, 369, (1988).
- [38] *Hand book of chemistry and physics*, Ed. Cleveland, Ohio, 380, (1977).
- [39] K. Guergouri, N. Brihi and R. Triboulet, *J. Crst. Growth*. 209, 226, (200).
- [40] N. Brihi, Thèse de doctorat d'état, Université de Constantine, (2000).
- [41] B. Yang, Y. Ishikawa, T. Miki, Y. Doumae, T. Tomizono and M. Isshiki, *J. Crst. Growth*. 159, 171 (1996).
- [42] Wilson, *Appl. Phys. Lett.*, **45 (1)**, 107, (1984).
- [43] S. Gurumurthy, H. L. Bhat, B. Sundershesu, R. K. Bagai and V. Kumai, *Appl. Phys. Lett.* **68(17)**, 2424, (1996).
- [44] B. Biglari, S. Samimi, M. Hage Ali, J. M. Koebel and P. Siffert, *JU. Appl. Phys.*, **A43**, 4752, (1987).
- [45] *Tables internationals des constantes, Données spectroscopiques (1)*, C.N.R.S. (1973).
- [46] W. H. Flygore and J. Goodismon, *J. Chem.* **45(5)**, 3122, (1968).
- [47] S. J. Pearton, W. S. Hobson and C. R. Abernathy, *Appl. Phys. Lett.*, **G1**, 1588, (1992).
- [48] Y. G. Shreter, Y. T. Rebane, O. V. Klyavin, P. S. Aplin, C. J. Axon, W. T. Young and J. W. Steeds, *J. Crst. Growth*. 159, 883, (1996).
- [49] Ruckmann, M. Petrouskas, V. Netiksis, G. Tamulaitis and J. Half-pap, *Phys. Sol*, **B142**, 629, (1987).

دراسة مفعول الهدرجة على الخواص الكهروضوئية لكل من

CdZnTe و CdTe

ملخص

يُكمن الهدف من هذا البحث في دراسة فعل القطبية وبصفة خاصة الهدرجة على الخصائص الكهربائية والضوئية لـ CdTe نوع n و CdZnTe نوع p. ولتحقيق هذه الدراسة أجرينا قياسات كهربائية من نوع I(V) و C(V)، وكذا استعملنا وسائل لتحديد المميزات الضوئية وهي غلى التوالي: مطيافية الإشعاعية الضوئية تحت الحمراء وكذا قياسات الأطياف الضوئية فوق البنفسجي - مرئي -

إن قياسات حاجز شوتكي من أجل الوجهين Cd(III) و Te(III) تمكننا من تحديد في كل مرة طبيعة العيوب السطحية المتواجدة على هذه الوجوه. وهي إما فجوات V_{Cu} أو V_{Te} أو حتى المركبة $[V_{Cu}, Cu]$.

إن لكل من كثافة التطعيم و شدة أطراف الإشعاعية الضوئية لكل من الماخات و الآخذات أو العيوب ذات مستوى طاقي عميق في الحزمة الممنوعة تسمح لنا من استنتاج بأن الهيدروجين يقلص النشاط الكهربائي لهذه العيوب من خلال تكوينه لمركبات متعادلة كهربائياً. إن ارتفاع عتبة الامتصاص الضوئي بعد الهدرجة تفسر من خلال تعطيل نشاط الماخات. إن مطيافية تحت الحمراء سمحت لنا بالكشف عن الروابط LiH و CuH التي تؤكسد لنا تفاعل الهيدروجين مع الشوائب.

الكلمات المفتاحية:

CdZnTe، CdTe، الهدرجة، القطبية، الخصائص الكهربائية، الخصائص الضوئية.

Hydrogen effect on the point defects in the CdTe and CdZnTe.

ABSTRACT:

The whole of this work is based on the study of the effect of the polarity and particularly on the hydrogenation on the electrical and optical properties of n type CdTe and p type CdZnTe.

For this, electrical measurements by means of I(V) and C(V), and optical characterisations by the help of photoluminescence, infrared absorption spectroscopy and UV-Visible spectroscopy have been used .

Measurement of the barrier height on both faces (111) and ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) leads to identify, for any time, the kind of majority defect, which stopped the Fermi level, and which is either the Cd vacancy (V_{Cd}), or the Te vacancy (V_{Te}), or even the complex [V_{Cd}, Cu].

The determination of the doping concentration on the one hand and the peaks of the photoluminescence intensity related to donors, acceptors and deep levels, on the other hand leads to confirm that the hydrogen reduces the electrical activity of the dopants and passives some deep levels related to native defects or to impurities making up neutral complexes.

The increase of the absorption optical edge after hydrogenation is explained in terms of passivation of acceptors.

The interaction hydrogen-impurity was confirmed by the help of IR spectroscopy, which gives molecules such CuH and LiH.

Key words: CdTe, CdZnTe, hydrogenation, polarity, passivation, electrical properties, and optical properties.