

République Algérienne Démocratique et Populaire

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA

RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI - CONSTANTINE

FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR

Département d'Electronique

N° d'ordre :

Série :

THESE

pour obtenir le grade de
DOCTEUR EN SCIENCES

Discipline : Electronique

OPTION

Composants électroniques

Présentée Par

Mr. MOUET Toufik

TITRE :

*Etude et caractérisation des structures MIS sur InP et des
nanostructures à base de ZnO*

Soutenu le : 10 / 01 / 2011

Devant le jury:

<u>Président:</u>	M. BOUCHEMAT	Prof. à l'Université de Constantine
<u>Rapporteurs:</u>	A. TELIA	Prof. à l'Université de Constantine
	T. DEVERS	M.C.HDR. à l'Université d'Orléans (France)
<u>Examineurs:</u>	A. BELLEL	Prof. à l'Université de Constantine
	A. MAHDJOUB	Prof. à l'Université d'Oum El-Bouaghi
	R. MAHAMDI	Prof. à l'Université de Batna

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué Dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire de Microsystème et Instrumentation, département d'électronique, université Mentouri de Constantine (Algérie) et le Laboratoire d'Electronique signaux et Image(LÆSI) de l'Institut PRISME-LÆSI de Chartres, université d'Orléans (France). A cet effet, je tiens à remercier les Directeurs du LMI et LÆSI de m'avoir accueilli dans les laboratoires.

Mes vifs remerciements vont à mon directeur de thèse le Professeur Azzedine TELIA et à mon co-encadreur le Professeur Thierry DEVERS pour la confiance qu'ils m'ont témoigné, pour leur disponibilité et le suivi constant de ce travail. Je leur exprime toute ma gratitude et mon estime.

J'exprime également mes remerciements à Monsieur Mohamed BOUCHEMAT, Professeur au département d'Electronique de la Faculté des Sciences de l'Ingénieur de l'université Mentouri de Constantine, qui ma fait l'honneur de s'intéresser à ce travail et de présider le jury d'examen.

Je tiens également à présenter ma profonde gratitude à Monsieur Azzedine BELLEL, Professeur au département d'Electronique de la Faculté des Sciences de l'Ingénieur de l'université Mentouri de Constantine, qui a accepté d'examiner ce travail.

Que Messieurs, Abdelhakim MAHDJOUB, Professeur au département de physique de l'Université d'Oum El-Bouaghi et Ramdane MAHAMED, professeur au département d'Electronique de l'Université de Batna, trouvent ici toute ma reconnaissance de m'avoir honoré en acceptant d'examiner ce modeste travail.

Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements au maîtres de conférences Abdelhalim MAYOUF, Farid BOUETTOUT et Khaled ROUABAH pour leur aide efficace, leur encouragements, leur soutien moral et leurs conseils amicaux,

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à mes amis de laboratoire LÆSI de l'Institut PRISME-LÆSI de Chartres, je leur souhaite une bonne réussite, et à tous mes amis de l'Université de Constantine : A.Hocini, S.Mouetsi, S.Mouissat, Fayçal, F.Mehazem, H.Lidjici, M.L.Talbi, T.Zouache, Redha, Mouloud, Abdelalli et à mes amis : A.Delloul, M.Bahita, M.Farah et L.Seguoate et B.Tateche... etc.

Mes remerciements vont également à tous mes professeurs de l'Université de Constantine et à tous mes collègues de l'Université ziani achour de Djelfa et du centre Universitaire de Bordj Bou Arréridj. A tous mes amis du centre Universitaire de Bordj Bou Arréridj : Z.Messai, M.flissi, A.Bousahoul, A.Gharbi, T.Abed, D.Rechem... etc.

Les mots ne suffiront pas pour remercier mes frères et mes sœurs, sans eux je ne serais jamais arrivé jusque là. Sans oublier ma femme, ma source de bonheur et d'énergie, pour son sacrifice, sa patience et son soutien affectif continu durant la période de la thèse.

Je ne pourrais pas finir sans inclure dans mes remerciements la personne la plus chère, ma fille: SERINE.

MOUET Toufik

Je dédie cette thèse

À la mémoire de mes très chers parents.

À ma femme et à ma très chère fille : Sérine.

À mes frères et mes sœurs, et à tous mes neveux et nièces

Sans oublier ma grande famille

À mes amis et à tous ceux que j'aime...

Toufik.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
Références - Introduction générale.....	4

Chapitre I Généralités : Propriétés de l' InP et ZnO

I.1 Introduction.....	5
I.2. Phosphure d'indium structure et propriétés.....	6
I.2.1. L'intérêt des semi-conducteurs composée III-V	6
I.2.2. Structure cristalline du Phosphure d'indium.....	8
I.2.3. Structure des bandes d'énergie	8
I.2.4. Phénomènes de transport.....	9
I.2.5. Intérêt de l'étude de l'InP.....	10
I.2.6. Contact Schottky.....	10
I.2.6.1. Structure Métal – Semiconducteur (M.S).....	10
I.2.6.2. Structure Métal – Isolant – Semiconducteur (M.I.S).....	12
I.2.7. La passivation de la surface de l'InP	15
I.3. L'Oxyde de Zinc : Intérêts d'étude et applications	16
I.3.1. Nanomatériaux : Structures et effets des joints de grains	17
I.3.2. Principe de la détection des gaz à partir des matériaux semiconducteurs...	19
I.3.2.1. Etats de surface des semiconducteurs et interactions surface-gaz	20
I.3.2.2. Un semiconducteur particulier : l'oxyde de zinc.....	22
I.4. Conclusion	23
Références - Chapitre I.....	25

Chapitre II Techniques d'élaboration et de Caractérisation

II.1 Introduction	28
II.2. Technique d'élaboration	28
II.2.1. Technique de dépôt par plasma micro-onde d'une couche mince d'isolant sur InP	28
II.2.1.1. Réacteur d'oxydation	28
II.2.1.2. Préparation de la structure MIS.....	31
II.2.2. Technique de dépôt par électrodéposition d'une couche mince de Zinc ...	31
II.2.2.1. Principe de l'électrodéposition	32
II.2.2.2. La cellule d'électrolyse.....	33
II.2.2.3. Préparation des substrats.....	35
II.2.2.4. La théorie de croissance électrochimique par électrodéposition	36
II.3. Techniques d'analyses expérimentales	45
II.3.1. Microscopie électronique à balayage	45
II.3.1.1. Principe	45
II.3.1.2. Description de l'appareillage	46
II.3.1.3. La pression variable : le mode VP.....	47

II.3.2. Microscopie à Force Atomique	48
II.3.2.1. Principe	48
II.3.2.2. Appareillage	49
II.3.3. Diffraction des rayons X en incidence rasante	49
II.3.3.1. Diffraction de rayons X	50
II.3.3.2. L'incidence rasante : application à l'investigation de nos nanostructures.....	51
II.3.3.3. Paramètres et Montage expérimental.....	53
II.3.4. La spectroscopie UV-visible	54
II.4. La méthode de conductance et DLTS pour l'analyse des niveaux pièges	55
II.4.1. Méthode de la conductance	55
II.4.2. La spectroscopie de transitoire de capacité DLTS	56
II.5. Montage expérimental pour les mesures des performances du capteur	57
II.6. Conclusion	60
Références Bibliographiques du Chapitre II	61

Chapitre III *Caractérisation de la structure MIS à base d'InP*

III.1. Introduction	63
III.2. Influence des états d'interface	63
III.3. Caractérisation des états d'interface par la méthode de la conductance	65
III.3.1. Principe de la méthode	65
III.3.2. Mesures expérimentales	68
III.3.3. Traitement des résultats.....	69
III.3.4. Extraction de la conductance et la capacité parallèle.....	69
III.3.5. Extraction de la densité d'états d'interface.....	72
III.3.6. Caractéristiques C-V à différentes températures.....	73
III.3.7. Analyse des spectres d'impédances de la structure.....	73
III.3.8. Modélisation des spectres.....	74
III.4. Caractérisation des défauts par DLTS	77
III.4.1. Méthode à détection synchrone	77
III.4.2. Méthode d'exploitation des résultats (Arrhénius)	82
III.4.3. Caractérisation des défauts par DLTS à détection synchrone (Méthode utilisant un seul spectre)	83
III.4.3.1. Principe de la méthode	83
III.4.3.2. Calcul des vitesses d'émissions	85
III.4.3.3. Calcul de la droite d'Arrhénius	88
III.4.3.4. Application de la méthode ..	88
III.5. Conclusion	95
Références - Chapitre III	97

Chapitre IV *Caractérisation des couches électro-déposées de ZnO*

IV.1. Introduction	98
IV.2. Etude du substrat	98
IV.3. Application à l'élaboration de nanostructures	101
IV.3.1. Dépôt à densité de courant constante	102
IV.3.2. Evolution du chronopotentiogramme	105

IV.3.3. Effet de la densité de courant sur l'évolution du chronopotentiogramme	108
IV.3.4. Influence de la concentration de l'électrolyte	109
IV.3.5. Croissances et contacts électriques	110
IV.4. Caractérisation des nanoagrégats de zinc électrocristallisés.....	111
IV.4.1. Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	111
IV.4.2. Observation par Microscopie à Force Atomique (AFM)	114
IV.4.3. Diffraction des rayons X en incidence rasante.....	115
IV.5. Etude des nanoagrégats de zinc oxydés.....	119
IV.5.1. Etude morphologique.....	119
IV.5.2. Diffraction des rayons X en incidence rasante des nanoagrégats de zinc oxydés.....	120
IV.6. Propriétés Optiques	121
IV.7. Test de la sensibilité d'une couche de ZnO au gaz de CO.....	122
IV.8. Conclusion	123
Références - Chapitre IV.....	126
Conclusion générale.....	127

Introduction générale

Introduction générale

Les semiconducteurs III-V et II-VI sont des éléments essentiels pour le développement des composants hyperfréquences, optoélectroniques, circuits logiques et capteurs de gaz.

L'InP est un semiconducteur III-V ayant doté d'une forte mobilité électronique et d'une bande interdite directe (1,35 eV) [1] permettant l'émission de lumière. Ces propriétés leur offrent un large champ d'applications nouvelles dans des domaines très divers incluant la microélectronique rapide digitale et analogique, les composants électroniques de puissance hyperfréquence et l'optoélectronique intégrée [2].

Les oxydes métalliques binaires tels que ZnO, SnO₂, In₂O₃... ont des propriétés très intéressantes et sont largement utilisés comme composants pour des applications en électronique, optoélectronique et aussi comme capteurs de gaz [3-11]. L'oxyde de Zinc « ZnO » est un semiconducteur II-VI à grand gap et une bande interdite directe comprise entre 3,1 et 3,4 eV à température ambiante [12]; il est le plus étudié en raison de ses propriétés qui font de lui le candidat approprié pour les applications nanotechnologiques [13,14].

D'une part, l'évolution des propriétés électriques des surfaces des semiconducteurs III-V limitent la réalisation des composants électroniques réalisés avec ses composés. Parmi ceux-ci, le phosphore d'indium, ne possède pas comme le silicium un oxyde qui présente d'excellentes qualités diélectriques. Cette observation a conduit à rechercher une méthode de passivation de la surface de l'InP. Dans ce but, un diélectrique mince de qualité suffisante est formé pour pouvoir lui appliquer les méthodes de caractérisation électrique. Dans une première étape, notre travail a été consacré à l'étude et la caractérisation d'une structure MIS sur InP destinées à la fabrication des transistors à effet de champ où l'isolant est un oxyde natif obtenu dans un plasma micro-onde.

D'autre part, et dans une deuxième étape, l'étude est orienté vers l'élaboration par la méthode d'électrodéposition d'une couche nanostructurée d'oxyde de zinc sensible aux gaz. Cette technique permet de déposer des couches métalliques par application d'un courant électrique traversant un électrolyte qui contrôle la vitesse des anions et cations qui migrent respectivement vers une anode et une cathode. Deux approches essentielles ont été proposées dans la littérature. La première approche est basée essentiellement sur la réaction spontanée d'oxydo-réduction. Cependant, les processus de ces dépôts sont difficilement contrôlables *in situ* à cause de la variété des sels et additifs présents dans l'électrolyte. La seconde, utilise un courant électrique pour réduire les ions métalliques présents dans l'électrolyte. Cette approche offre la

possibilité de contrôler la quantité du dépôt métallique obtenue. Son application a été limitée aux substrats conducteurs.

Une nouvelle méthode permettant la réalisation de couches métalliques (ou nanoagrégats semiconducteurs) sur des substrats isolants a été mise au point par Fleury [15,16]. Ce procédé permet de contrôler la plupart des paramètres pertinents : la vitesse de la croissance, l'épaisseur de la couche déposée, la taille des grains. Le fondement de cette approche est la réalisation de la croissance d'une couche mince à partir d'une électrode en contact avec un substrat isolant sur lequel on souhaite réaliser cette croissance. Dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire d'Electronique signaux et Image(LESI) de l'Institut PRISME-LESI de Chartres (France) et le Laboratoire Microsystèmes et Instrumentation de Constantine (Algérie), nous avons utilisé cette méthode.

Cette thèse comporte quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré aux semiconducteurs InP et ZnO ainsi que les nanomatériaux et leurs applications, où nous avons rappelé les généralités sur l'intérêt et la structure de ces matériaux. L'intérêt porté sur la passivation de la surface de l'InP est dévoilé afin de réaliser des dispositifs MISFET ou MESFET. Dans le domaine des semiconducteurs, particulièrement dans le champ des matériaux sensibles aux molécules réductrices de gaz, un accent est mis sur l'importance de la taille des grains et la sensibilité. L'effets des joints de grains des nanomatériaux, le principe de la détection des gaz à partir des matériaux semiconducteurs et l'états de surface des semiconducteurs et les interactions surface-gaz seront présentées.

Le deuxième chapitre décrit la technique d'élaboration de la structure MIS sur InP et des nanoagrégats de zinc utilisée dans notre travail obtenu par la technique d'électrodéposition. Dans un premier temps, un historique de cette méthode est rappelé ainsi que la particularité utilisée dans ce travail pour l'élaboration des couches minces. Le modèle de diffusion de Chazalviel y est présenté comme étant une base théorique de la formation de ces nanoagrégats. Les techniques de caractérisations structurales sont ensuite présentées. Ce chapitre s'achève par la présentation du montage effectué pour tester les échantillons réalisés à la sensibilité aux gaz.

Le troisième chapitre présente :

Dans une première étape, l'analyse par la méthode de conductance de la structure Au/Oxyde/InP où l'oxyde est obtenu par plasma multipolaire. Cette méthode a été utilisée afin de pouvoir extraire les paramètres caractérisant les centres pièges et éventuellement proposer un modèle électrique équivalent de la structure MIS étudiée.

Dans une deuxième étape on a présenté une méthode d'analyse des spectres DLTS que nous avons développé. Celle-ci utilise un seul spectre pour extraire les paramètres caractérisant les centres pièges.

Dans le quatrième chapitre, l'influence des paramètres opératoires (densité de courant, concentration de l'électrolyte,) sur les mécanismes et caractéristiques structurales des dépôts est présenté. Les paramètres optimaux des dépôts et les courbes de potentiel en fonction du temps reliées à la nature et à la structure des dépôts sont étudiés. Ensuite ce chapitre décrit l'étude microstructurale des couches minces obtenues à différentes densités de courant avant et après oxydation. Les phases obtenues et les paramètres cristallins sont déterminés par les différentes méthodes. Ces études concernent la morphologie microscopique et macroscopique des nanoagrégats et les résultats de détection par les capteurs à base de ZnO réalisés durant cette étude.

Références - Introduction générale

- [1] B. K. Ridley, *J. Appl. Phys.* 48 (1977) 2.
- [2] J. L. Courant, P. Dimitriou et G. Post, *Revue Phys. Appl.* 25 (1990) 935.
- [3] E. Comini, *Anal. Chim. Acta.* 568 (2006) 28.
- [4] S.M. Rozati, Sh. Akesteh, *Mater. Charact.* 58 (2007) 319.
- [5] A.N. Banerjee, K.K. Chattopadhyay, *Prog. Cryst. Growth. Charact. Mater.* 50 (2005) 52.
- [6] I. Stambolova, K. Konstantinov, S. Vassilev, P. Peshev, Ts. Tsacheva, *Mater. Chem. Phys.* 63 (2000) 104.
- [7] I. Kante, T. Devers, R. Harba, C. Andrezza-Vignolle, P. Andrezza, *Microelectron. J.* 36 (2005) 639.
- [8] R. L. Hoffman, B. J. Norris, J. F. Wager, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 733.
- [9] S. Ju, F. Ishikawa, P. Chen, H.-K. Chang, C. Zhou, Y.-g. Ha, J. Liu, A. Facchetti, T. J. Marks, D. B. Janes, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 222105(1).
- [10] D. Zhang, Z. Liu, C. Li, T. Tang, X. Liu, S. Han, B. Lei, C. Zhou, *Nano. Lett.* 4 (2004) 1919.
- [11] A.S. Ryzhikov, R.B. Vasiliev, M.N. Rummyantseva, L.I. Ryabova, G.A. Dosovitsky, A.M. Gilmutdinov, V.F. Kozlovsky, A.M. Gaskov, *Mater. Sci. Eng. B* 96 (2002) 268.
- [12] A. Mondal, N. Mukherjee, S. K. Bhar, *Mater. Lett.* 60 (2006) 1748.
- [13] N. Mukherjee, Sk. Faruque Ahmed, K. K. Chattopadhyay, A. Mondal, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 4015.
- [14] A.V. Singh, R.M. Mehra, N. Buthrath, A. Wakahara, A. Yoshida, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 5661.
- [15] V. Fleury, Patent PCT/FROO/02757 (2000).
- [16] V. Fleury, W. A. Watters, L. Allam, and T. Devers, *Nature*, 416 (2002) 719.

Chapitre I
Généralités : Propriétés de l'InP et
ZnO

I.1. Introduction

Les semiconducteurs composés III-V et II-VI, en particulier l'InP et ZnO sont des matériaux de base pour l'optoélectronique, l'électronique rapide et détection des gaz en raison de leurs propriétés intrinsèques remarquables.

L'InP est un semiconducteur ayant doté d'une forte mobilité électronique et d'une bande interdite directe (1,35 eV) [1] permettant l'émission de lumière. Ces propriétés leur offrent un large champ d'applications nouvelles dans des domaines très divers incluant la microélectronique rapide digitale et analogique, les composants électroniques de puissance hyperfréquence et l'optoélectronique intégrée [2]. En raison de la tendance actuelle à l'intégration planar et à la réduction des dimensions des dispositifs MISFET ou MESFET, les surfaces et interfaces ont une influence de plus en plus prépondérante sur leurs performances. En général, les surfaces et interfaces ont un effet dégradant sur les performances des dispositifs.

Une autre filière des semiconducteurs composés, les oxydes binaires tels que ZnO, SnO₂, In₂O₃... ont des propriétés très intéressantes et sont largement utilisés comme composants pour des applications en électronique, optoélectronique et aussi comme capteurs de gaz [3-11]. L'oxyde de Zinc « ZnO » est un semiconducteur II-VI à grand gap bande et une bande interdite directe comprise entre 3.1 et 3.4 eV à température ambiante [12]; il est le plus étudié en raison de ses propriétés qui font de lui le candidat approprié pour les applications nanotechnologiques [13,14]. Selon leurs propriétés physiques et chimiques, le ZnO peut être exploité dans le cas de couches minces ou encore de matériaux massifs [15,16]. Actuellement, ZnO attire l'attention pour son application dans les émetteurs de lumière UV [17], varistances [18, 19], l'électronique transparente de puissance élevée [20], dispositifs de traitement des ondes acoustiques de surface [21], capteurs piézoélectriques [22], détection de gaz [23,24] et comme matériel de fenêtre pour l'affichage et les cellules solaires [25,26].

Différentes méthodes sont utilisées pour la fabrication des films de ZnO, telles que le Spray pyrolysis [27] le processus sol-gel [28,29], la déposition en phase vapeur (CVD) [30], l'oxydation thermique [31], le dépôt par laser pulsé [32], la pulvérisation par de magnétron de radiofréquence [33] et l'électrodéposition [34,35] etc... L'électrodéposition est une méthode électrochimique utilisant une solution aqueuse pour déposer des couches minces. Cette dernière est une technique simple et présente plusieurs avantages comme : le coût bas, la possibilité de dépôt à grande échelle, l'élaboration à basse température et la maîtrise de l'épaisseur de film déposé [36].

Nous présenterons dans ce premier chapitre, les propriétés de semiconducteur InP, matériau de base de notre étude dans la structure MIS en première partie et la deuxième partie est consacrée à une description générale des propriétés du semiconducteur ZnO, les nanomatériaux, et le principe de la détection des gaz à partir des matériaux semiconducteurs.

I.2. Phosphore d'indium structure et propriétés:

L'évolution de la technologie des semiconducteurs III-V en général est inséparable de celle des composants actifs, ce qui a suscité un grand intérêt pour ces matériaux et en particulier l'InP dont l'importance résulte de leurs propriétés électriques intrinsèques.

Le Phosphore d'Indium est bien connu depuis 1980 [37]. Aujourd'hui, grâce à sa transparence aux longueurs d'onde des télécommunications, il est employé comme plate forme pour une variété de composants de communications à fibre, y compris des lasers, des amplificateurs à semi-conducteur, des modulateurs et des détecteurs photoélectriques optiques.

Le Phosphore d'Indium, d'après sa structure des bandes d'énergie, on trouve des diverses applications en optoélectroniques et en télécommunications. Suivant la mobilité des électrons qui est quatre fois supérieure à celle du Silicium et la bande d'énergie à gap direct de largeur 1,35 eV [1], l'InP est devenu un semiconducteur prometteur pour la conception des circuits intégrés analogiques et numériques rapides à base de transistor à effet de champ [38].

La vitesse importante des électrons à grand champ et la transition des électrons entre les minimas de la bande de conduction, rendent l'InP un matériau semiconducteur des plus intéressants pour la fabrication de composants fonctionnant en hautes fréquences [38].

1.2.1. L'intérêt des semi-conducteurs composée III-V:

Auparavant, la technologie des composants actifs est basée essentiellement sur le silicium à cause de ses propriétés intrinsèques, sa structure cristallographique et la maîtrise de la fabrication pour obtenir un dispositif avec un peu de défaut. Cependant, les propriétés de silicium limite sa performance, notamment en matière de rapidité des circuits et de fonctionnalité optoélectronique. Donc des recherches se sont élargies sur les composés III-V en particulier le GaAs et InP. Ces matériaux présentent de nombreux avantages:

- Mobilité des électrons 4 à 6 fois plus élevée que le silicium .
- Vitesse de saturation des électrons plus grande.
- Possibilité d'obtenir facilement un substrat semi-isolant qui permet l'isolation naturelle des circuits, donc diminue les effets capacitifs parasites et les courants de fuite.

- Structures de bandes à transition directe, permettent de réaliser à la fois des fonctions optiques et électroniques.
- Effet de survitesse présent aux champs fort, utilisable dans des composants submicronique extrêmement rapides [39].

Fonctionnellement, on observe généralement les effets de charge importants dans des pièges à l'interface isolant-semiconducteur et dans le volume de l'isolant, ce qui crée une dispersion en fréquence des caractéristiques, une dérive du point de fonctionnement et limite les variations possibles du potentiel de surface. Les oxydes natifs ont de faibles bandes interdites et ne présentent pas a priori une stoechiométrie bien définie.

Quelques propriétés des divers composés III-V sont décelées sur tableau (I-1).

Paramètre	Ge	Si	InP	GaAs	GaP
<i>Mobilité des électrons (non dopé) en cm²/V/s</i>	3900	1350	4600	8500	110
<i>Mobilité des trous (non dopé) en cm²/V/s</i>	1900	475	150	400	75
<i>Bande interdite en eV à 300°K.....</i>	0.67	1.12	1.26	1.43	2.24
<i>à 4°K.....</i>	0.76	1.14	1.42	1.52	2.33
<i>Structure des bandes</i>	Indirecte	Indirecte	Directe	Directe	Indirecte
<i>Structure de cristal</i>	Diamant	Diamant	----- Zinc Blende -----		
<i>Température de fonc- tionnement maximal (°C)</i>	100	100	250	400	Haute
<i>Longueur d'onde associée (µm)</i>	1.85	1.13	0.97	0.87	
<i>Conductivité thermique À 300°K (W/cm²/K)</i>	0.7	1.45	0.7	0.54	
<i>Barrière Schottky (eV) (type n)</i>		0.27φ _m -0.55	≈ 0.5	≈ 0.85	
<i>Constante diélectrique</i>	16.0	11.9	12.35	13.13	
<i>Affinité électronique</i>	4.0	4.05		4.0	

Tableau I.1. Comparaison des propriétés électroniques principales de Ge, Si et de certains composés III-V [38].

1.2.2. Structure cristalline du Phosphore d'indium :

L'InP est un semi-conducteur composé qui contient deux éléments distincts, un élément indium (In) du groupe III et le phosphore (P) du groupe V. La liaison entre l'In et le P est covalente, l'InP se cristallise dans le système blende (ZnS) (structure Zinc blende) qui consiste à interpénétrer par une translation de vecteur $r = (a/4, a/4, a/4)$ du quart de la diagonale de cube de deux réseaux cubiques à faces centrées (CFC), l'un de l'In et l'autre de P (figure I.1). La maille élémentaire est un tétraèdre régulier, un atome III (In) est en son centre et quatre atomes V(P) sont aux sommets du tétraèdre (et vice versa). Ces liaisons forment entre elles un angle du $109,47^\circ$, le réseau réciproque du InP est un réseau cubique à faces centrées [39].

1.2.3. Structure des bandes d'énergie :

La structure de bande d'un corps solide est déterminée par la dépendance fonctionnelle de l'énergie par rapport au vecteur d'onde dans les différentes zones de Brillouin. Le Phosphore d'Indium est un semi-conducteur à gap direct, sa structure de bande est assez complexe, nous nous intéressons aux bandes de conduction et de valence qui interviennent dans les propriétés de transport du matériau (figure I.2).

La bande de conduction de l'InP présente un minimum principal de symétrie Γ au centre de la zone de Brillouin en $\vec{K} = 0$, en plus du minimum principal, la bande de conduction présente des minima secondaires dans les directions $\langle 100 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ correspondant respectivement aux vallées X et L.

La bande de valence comporte deux sous bandes qui se rejoignent en $\vec{K} = 0$ et une troisième située à une distance égale à la valeur de l'énergie de couplage spin-orbite. Au voisinage du centre de la zone de Brillouin, les deux sous-bandes de valence peuvent être assimilées à deux paraboles de trous dépendent de l'énergie des porteurs.

La largeur de la bande interdite non permise aux porteurs $E_g = 1.35$ eV à $300K^\circ$, cette valeur varie avec la température où la largeur du gap diminue quand la température augmente ; à $T=0K^\circ$ $E_g=1.42$ eV [1].

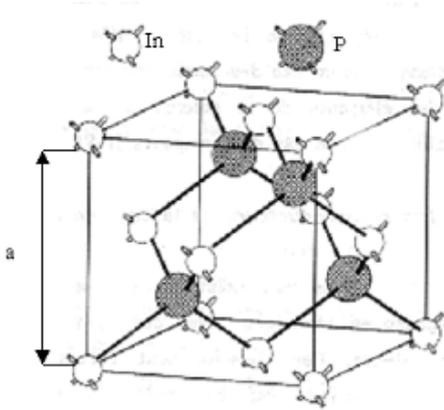


Figure I.1. Structure de Zinc-Blende

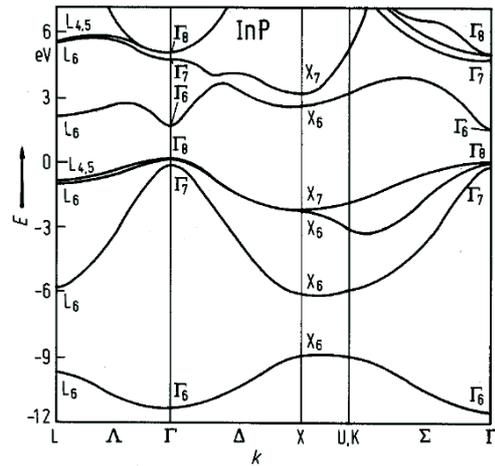


Figure I.2. Structure de bande de l' InP [40]

1.2.4. Phénomènes de transport :

En présence d'un champ électrique E , les électrons sont accélérés et subissent diverses collisions, pour des champs faibles la vitesse V_n de dérive des électrons est donnée par la relation :

$$V_n = \mu_n \cdot E \quad (I-1)$$

La constante de proportionnalité $\mu_n = \frac{q \cdot \tau}{m^*}$ est appelée mobilité des électrons.

τ : le temps de relaxation du moment électronique.

m : la masse de l'électron

m^* : la masse effective de l'électron.

La mobilité est d'autant plus importante que la masse effective m^* soit faible, c'est-à-dire quand les électrons sont dans la vallée Γ . Pour un champ électrique supérieur au champ critique E_c une partie des porteurs (électrons) a assez d'énergie pour passer des vallées latérales L et X . le comportement des électrons dans le Phosphore d'Indium est particulier, la vitesse d'entraînement décroît à champ élevé, ceci est encore dû à l'échauffement des porteurs qui sont transférés dans des états supérieurs de la bande de conduction correspondant à une mobilité plus faible que celle des états inférieurs [41,42].

La vitesse électronique maximale est de l'ordre de 2.5×10^7 cm/s à la température ambiante, la caractéristique vitesse champ électrique est représentée sur la figure I.3.

En régime stationnaire, pour les champs électriques très supérieurs à E_c , presque la totalité des électrons est répartie dans les vallées L ou X , la vitesse moyenne des électrons tend vers une valeur de saturation de l'ordre de 10^7 cm/s à $300K^\circ$ [38].

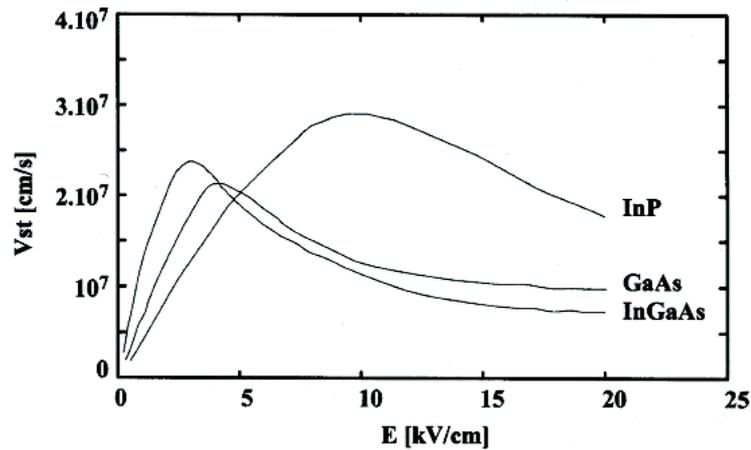


Figure I.3. La caractéristique vitesse champ électrique de l'InP [41].

I.2.5. Intérêt de l'étude de l'InP :

Grâce à ses propriétés intrinsèques notamment la grande mobilité des électrons et sa structure de bande à transition directe, le Phosphure d'Indium, qui est un semi-conducteur III-V offre un large champ d'application dans des domaines très divers incluant, l'optoélectronique intégrée, les hyperfréquences pour la télécommunication et les circuits logiques ultra-rapides. Le développement de ces dispositifs nécessite, entre autres, l'étude préalable de structures métal-semiconducteur (MS) et métal-isolant-semiconducteur (MIS) réalisées avec ce matériau.

Cependant, le gros obstacle à la réalisation de composants exploitables sur semi-conducteur III-V réside dans la difficulté à contrôler de manière performante et reproductible leurs propriétés électroniques de surface. En effet, au contraire de la silice, les oxydes natifs des composés III-V ne semblent pas posséder naturellement des qualités convenables. De ce fait, la passivation de la surface des composants pour assurer leur stabilité dans le temps et en fonctionnement et plus particulièrement, l'obtention des couches isolantes propres au fonctionnement du transistor MISFET, s'avèrent très délicates.

Le semi-conducteur est promis à un grand avenir, par la diversité de leurs propriétés, mais de nombreux et difficiles problèmes technologiques restent à résoudre.

I.2.6. Contact Schottky :

I.2.6.1. Structure Métal – Semiconducteur (M.S) :

1- Description de la structure :

Lorsqu'un métal et un semiconducteur sont en contact, il existe à l'interface une barrière de potentiel donnée par la relation suivante :

$$E_d = e\phi_m - e\chi \quad (\text{I-2})$$

où : $e\phi_m$: représente le travail de sortie du métal.

χ : représente l'affinité électronique du semiconducteur.

La structure de bande au voisinage de l'interface est conditionnée par la différence éventuelle des travaux de sortie du métal et du semiconducteur.

2- Structure de bande énergétique :

Le diagramme énergétique d'une telle structure avec $e\Phi_m = e\Phi_s$ est représenté sur la figure I.4.

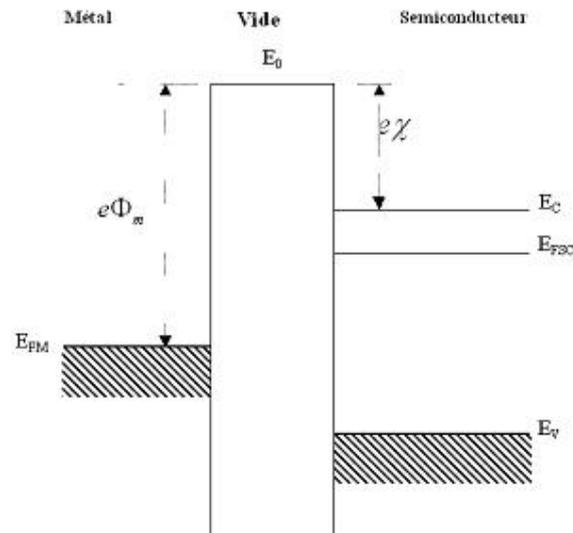


Figure I.4. Structure de bande M.S.

On considère un semiconducteur de type N avec $e\Phi_m > e\Phi_s$:

Lorsque les deux matériaux sont mis au contact, le travail de sortie du semiconducteur étant plus faible que le travail de sortie du métal, les électrons passent du semiconducteur vers le métal. Le système se stabilise à un régime défini par l'alignement des niveaux de Fermi.

Les électrons qui passent du semiconducteur vers le métal, entraînent des modifications énergétiques dans chacun des matériaux.

Dans le semiconducteur, une zone de déplétion se crée, les ions donneurs N_d^+ ne sont plus compensés par les électrons, il apparaît une zone de charge d'espace positive (ZCE). D'autre part, l'écart bande de conduction niveau de Fermi, qui traduit la population électronique, est plus grande au voisinage de l'interface que dans la région du semiconducteur $e\Phi'_F > e\Phi_F$.

Il en résulte une courbure des bandes vers le haut, puisque le niveau de Fermi reste horizontal à l'équilibre (Figure I.5).

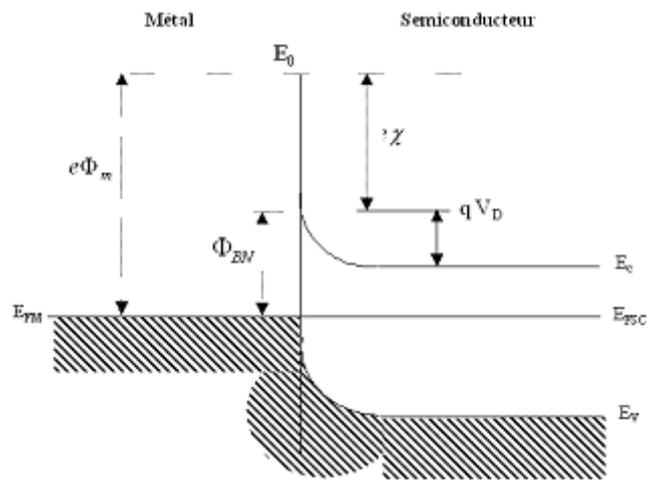


Figure I.5. Structure de bande M.S. à l'équilibre.

Dans le métal il apparaît une accumulation d'électrons à l'interface. A cette double charge d'espace sont associés un champ électrique et une tension de diffusion V_d qui, comme dans le cas de la jonction PN, équilibrent les forces de diffusion et déterminent l'état d'équilibre.

1.2.6.2. Structure Métal – Isolant – Semiconducteur (M.I.S) :

1- Description :

On peut réaliser une structure MIS grâce aux trois étapes suivantes :

- i. Croissance d'une couche diélectrique à la surface d'un semiconducteur.
- ii. Dépôt d'une électrode métallique, dite grille (par évaporation sous vide par exemple), à la surface diélectrique.
- iii. Elaboration sur le semiconducteur d'un «contact ohmique» permettant de polariser le semiconducteur par rapport à la grille.

L'isolant doit être assez épais pour interdire toute circulation du courant à travers le diélectrique. Il en résulte que, même si une polarisation est appliquée entre grille et contact ohmique, le semiconducteur est toujours en équilibre thermique, le niveau de Fermi est donc « plat », c'est-à-dire indépendant de x (x étant une coordonnée spatiale normale à l'interface semiconducteur - isolant).

Nous allons tout d'abord étudier la structure MIS «idéale» pour laquelle :

- Les bandes du semiconducteur sont "plates" (dans le diagramme énergétique) lorsque la polarisation appliquée est nulle.
- Il n'y a pas de charges électriques dans l'isolant.
- Il n'y a pas d'état électronique à l'interface semiconducteur – isolant.

2- Structure MIS Idéale :

La figure I.6 visualise une structure MIS où d est l'épaisseur de l'isolant, est V la tension appliquée au métal.

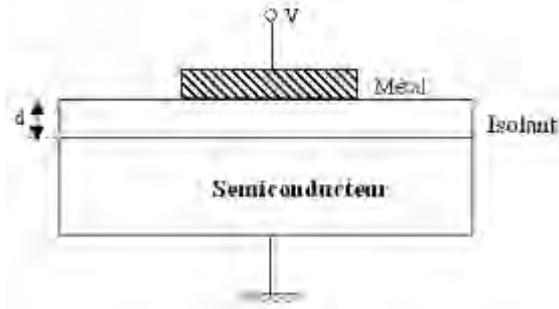


figure 1.6. La structure MIS

On appelle une structure MIS idéale, une structure telle que le métal et le semiconducteur ont des travaux de sortie identiques, dont l'interface isolant-semiconducteur est exempte d'états énergétiques localisés dans la bande interdite du semiconducteur, et dont l'isolant constitue un diélectrique parfait ne contenant aucun type de charges électriques. Dans ces conditions la position relative des bandes est inchangée, les niveaux de Fermi étant déjà alignés.

3- Bandes d'énergie dans une structure MIS :

En absence de polarisation extérieure ($V=0$), on observe un régime de bande plate, les niveaux de Fermi sont alignés (figure I.7).

$$\Phi_{MS} = \Phi_M - \left(\chi + \frac{E_g}{2q} - \Psi_B \right) = 0 \quad \text{type N.} \quad (I-3)$$

$$\Phi_{MS} = \Phi_M - \left(\chi + \frac{E_g}{2q} + \Psi_B \right) = 0 \quad \text{type P.} \quad (I-4)$$

avec : $q\Phi_{MS}$: différence entre les travaux de sorties métal-isolant-semiconducteur.

$q\Phi_M$: travail de sortie du métal.

χ : affinité électronique du semiconducteur.

$q\Psi_B$: différence entre le niveau de Fermi E_F et le niveau intrinsèque E_i .

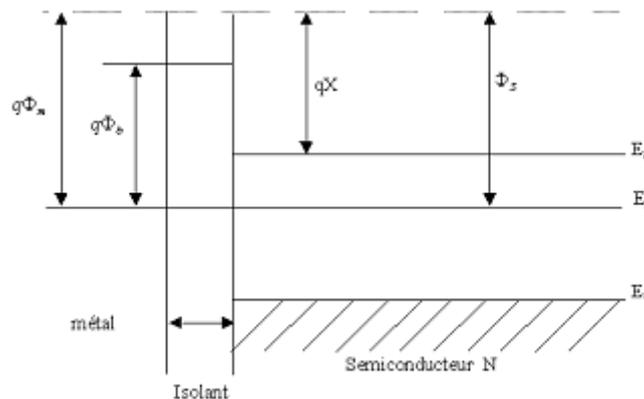


figure I.7. La structure de bandes de la structure MIS

Quand la structure MIS est polarisée, trois phénomènes peuvent avoir lieu suivant la valeur et le signe de la tension appliquée. Etudiant le cas où le substrat est de type N (figure I.8).

- Régime d'accumulation :

Si la tension appliquée est positive par rapport au substrat semiconducteur, le champ électrique aura pour effet d'attirer les porteurs majoritaires vers la surface, en dira alors qu'il y a accumulation (figure I.8.a).

$$Q_M = -Q_{SC} \quad [C.cm^{-2}] \quad (I-5)$$

- Régime de déplétion :

L'application des tensions légèrement négatives aura pour effet de repousser les porteurs majoritaires vers le substrat et de laisser en surface qu'une zone appauvrie et ne comportant que des ions chargés négativement.

Donc l'égalité de charges dans la structure est donnée par :

$$Q_M = q N_d X_d \quad [C.cm^{-2}] \quad (I-6)$$

Où X_d est la largeur de la zone de charge d'espace dans le semiconducteur (figure I.8.b).

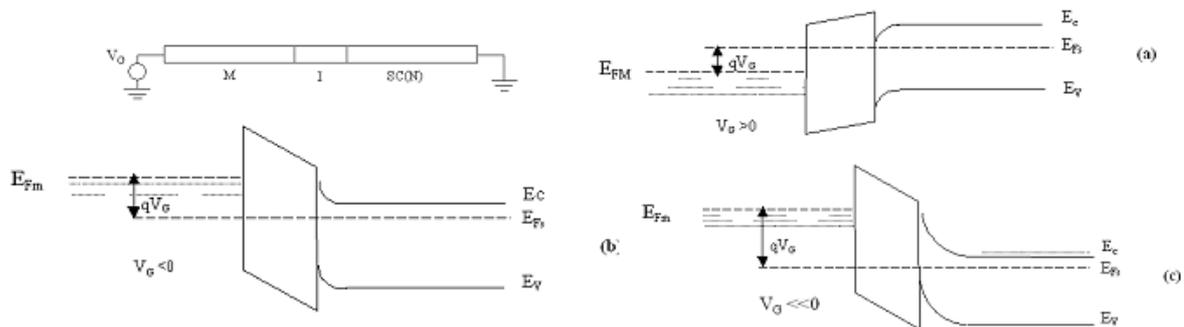


Figure I.8. La structure de bandes en fonction de la tension de polarisation.

- Régime d'inversion :

Appliquons une tension fortement négative, elle a pour effet d'attirer les porteurs minoritaires vers la surface du semiconducteur, la densité de ces trous sur une mince couche à la surface du semiconducteur deviendra alors supérieure à la densité des électrons, on dit qu'il y a formation d'une couche d'inversion à la surface, on dira qu'il y a une forte inversion si le potentiel de surface Ψ_s est égal à $2\Psi_B$ (figure I.8.c).

Donc l'égalité de charges dans la structure est donnée par :

$$Q_M = -Q_N + q N_d X_{dl} \quad [C.cm^{-2}] \quad (I-7)$$

Où : Q_N est la charge d'inversion.

X_{dl} est l'épaisseur de la zone déserte.

4- Structure MIS réelle :

Dans une structure MIS réelle, les états d'interfaces existent et ont les niveaux d'énergies situées dans la bande interdite du semiconducteur, ces états donnent lieu à une charge d'interface qui contribue à la courbure de bande.

Contrairement à une structure MIS idéale, une structure MIS réelle possède un isolant qui contient des charges électriques exerçant une influence électrostatique sur les porteurs du semiconducteur, ce qui fait, même en l'absence d'une polarisation, une structure MIS réelle, en raison de ses charges a une forme de bandes non-plate. Pour rétablir un régime de bande plate, il faut appliquer une tension positive (type N) ou négative (type P).

1.2.7. La passivation de la surface de l'InP

La passivation de la surface de l'InP reste toujours dans le domaine de recherche afin de réaliser des dispositifs MISFET ou MESFET [43-45]. Dans le cas idéal, une interface ou une surface constitue une barrière abrupte permettant de délimiter précisément des régions internes du dispositif ou de définir ses frontières extérieures. En pratique, les interfaces sont des régions invariablement « infestées » non seulement d'états localisés intrinsèques mais également d'une large gamme de défauts - impuretés, défauts de stoechiométrie etc... – limitant l'une de leurs principales fonctions qui est de confiner les porteurs. C'est pour une bonne part en raison des remarquables propriétés électroniques et physicochimiques de l'interface formée par le silicium avec son oxyde thermique SiO₂, que ce matériau semiconducteur a pu contribuer avec le succès que l'on sait au développement considérable de la microélectronique. Ces circonstances favorables ne sont pas renouvelées dans le cas des semi-conducteurs composés III-V pour lesquels il s'avère impossible d'obtenir, par simple croissance thermique, des oxydes possédant d'excellentes propriétés diélectriques et conduisant à une interface de très bonne qualité.

Dans le but de prévenir les effets indésirables induits par les surfaces et interfaces sur les performances des dispositifs à semiconducteurs composés, une science empirique s'est développée autour du terme « passivation » et s'est attachée à mettre en oeuvre des traitements d'interface et de surface avec les objectifs suivants :

- conférer aux interfaces et surfaces les propriétés électriques requises pour un fonctionnement optimal du dispositif;

- stabiliser les propriétés des surfaces et interfaces en vue de supprimer toute perturbation ou évolution dans le temps des caractéristiques fonctionnelles du dispositif résultant de contraintes extérieures physicochimiques (contamination, oxydation...), thermiques et électriques.

Les d'états électroniques d'interface est due au fait que la structure « cristallographique » de l'interface diffère de celle du volume. Ce sont les états dont le niveau énergétique est situé dans la bande interdite du semiconducteur qui agissent de façon prépondérante sur le fonctionnement des dispositifs. Leur charge peut en effet être modifiée puisqu'ils sont situés dans la gamme d'énergie susceptible d'être balayée par les niveaux de Fermi des électrons ou des trous du semiconducteur. Il s'agit d'états électroniques localisés dont la fonction d'onde décroît exponentiellement de part et d'autre de l'interface.

Dans le cas d'une interface réelle, la présence de défauts modifie la structure électronique par rapport à celle d'une surface idéale en introduisant ou en éliminant des états électroniques. La recherche de corrélations entre structure cristallographique, nature des défauts d'une interface réelle et sa structure électronique constitue l'un des principaux objectifs visés dans la passivation des dispositifs électroniques.

I.3. L'Oxyde de Zinc : Intérêts d'étude et applications

L'activité "oxydes semi-conducteurs" est centrée sur le ZnO, et ses alliages. Comme la plupart des autres filières de semi-conducteurs à large bande interdite (gap), le ZnO a d'abord été étudié dans les années 70 avant d'être délaissé par la microélectronique. L'étude de ce matériau a réapparue depuis une dizaine d'années en raison de ses propriétés fondamentales attractives, des progrès techniques réalisés en matière de synthèse et d'épitaxie de films minces, et des premiers résultats indiquant la possibilité de convertir la conductivité de ce semi-conducteur du type n en type p.

Le ZnO est un semi-conducteur de large gap, il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications comme par exemple des varistances employées pour limiter de grandes coupures de tension (dispositifs électroniques en céramique poly-cristallins possédant des caractéristiques courant-tension non linéaires). Il peut également trouver des applications en optoélectronique, comme sonde de produit chimique dans les couches minces ou encore comme matériel piézoélectrique.

Les principaux avantages du ZnO sont :

- Un effet piézoélectrique élevé ($e_{33} = 1,2 \text{ C/m}^2$) qui le situe parmi le plus élevé de tous les semi-conducteurs,
- Une conductivité thermique élevée ($\sigma = 0,54 \text{ W.cm}^{-1}.K^{-1}$),
- La plus grande énergie de liaison d'excitons de tous les semi-conducteurs ($E_l = 60 \text{ meV}$ à 550 K),
- Une mobilité μ de dérive qui sature à des champs plus élevés que GaN (attractant pour les dispositifs à haute fréquence),

- Un Module de cisaillement très élevé ($\sim 45.5 \text{ GPa}$) ce qui indique la stabilité du cristal.

Les domaines d'applications de ZnO sont extrêmement variés. L'oxyde de zinc est déjà utilisé dans certains domaines comme la catalyse, les varistances (résistances variables) ou les crèmes de protection solaire, les *LED/nanoLED/Laser*, le domaine de la photovoltaïque, les capteurs de gaz mais c'est bien dans le domaine de l'électronique, de l'optique et de la mécanique que les propriétés de ZnO paraissent les plus prometteuses.

1.3.1. Nanomatériaux : Structures et effets des joints de grains

L'intérêt grandissant des industriels pour la miniaturisation des systèmes notamment dans le domaine de la microélectronique (pour les microprocesseurs par exemple) nécessite des études approfondies sur les effets de taille dans les systèmes à taille réduite. La synthèse de nanostructures basées sur l'oxyde de zinc est également un domaine en effervescence. En effet, lorsque l'on diminue suffisamment la taille des objets, on observe des modifications importantes des propriétés qu'elles soient mécaniques, optiques ou électroniques. Pour cela le contrôle de la morphologie, de la cristallinité et de la dimensionnalité de ce matériau est un enjeu capitale. La réalisation d'un semiconducteur ZnO nanostructuré afin d'être utilisé dans le domaine des capteurs à gaz c'est le but dominant dans notre étude. Car la sensibilité de détection de gaz croît quand la taille des particules devient nanométrique [46].

Un intérêt croissant de la recherche ne s'est porté sur les nanomatériaux et la nanotechnologie que depuis quelques années faisant l'objet actuellement de centaines de publications par mois dans les revues scientifiques.

La nanotechnologie fait référence au monde tel qu'il existe à l'échelle du nanomètre voire quelques dizaines ou centaines de nanomètres. C'est une branche interdisciplinaire qui unit pratiquement tous les domaines scientifiques. Les moyens d'élaboration de ces systèmes avec une dimension réduite au nanomètre nécessitent la maîtrise des échelles nanométriques dans le domaine des matériaux, d'où le concept de nanomatériaux.

Les nanomatériaux possèdent des propriétés biologiques, physiques (optiques, magnétiques, mécaniques...), chimiques remarquables [47]. Les applications concernent tous les domaines : chimie, physique, santé, communication, informatique...

De récentes études ont montré que ces propriétés pouvaient être différentes et meilleures que celles des matériaux d'origine [47]. La richesse de ces propriétés et leurs diversités ouvrent des perspectives inégalées du point de vue des concepts fondamentaux. Les applications sont nombreuses tant dans le domaine des nanotechnologies (stockage magnétique de l'information, télécommunications, etc.), que dans celui de l'environnement et de l'industrie pharmaceutique.

Quelques généralités sur les nanomatériaux et leurs applications potentielles dans la nanotechnologie seront traitées dans cette partie. Les diverses propriétés de ces nanomatériaux y seront également abordées.

Les matériaux cristallins utilisés couramment sont généralement constitués d'un ensemble de petits grains (ou agrégats) cristallins eux-mêmes. Les joints de grains sont les surfaces qu'occupent les interfaces entre deux grains d'orientation de plans cristallographiques différents. Ces joints assurent la cohésion de ces grains. Les atomes qui se trouvent sur ces joints occupent des positions intermédiaires entre deux plans cristallins sans pour autant qu'il y ait rupture de liaisons atomiques. Leur épaisseur est souvent de l'ordre de deux à trois distances inter-atomiques.

Lorsque la taille des agrégats devient nanométrique, la proportion des atomes qui se trouvent sur ces joints devient importante. En effet à cette échelle, la surface occupée par les agrégats devient non négligeable par rapport à leur volume. La dimension transversale de ces joints croît alors dès que la taille de grain devient inférieure à 30 nm [48]. Une partie importante des propriétés des nanomatériaux sont liées à ces joints. Parmi ces propriétés, on peut citer les propriétés mécaniques telles que les interactions des dislocations [49] et dans certains cas les propriétés de changement de structure cristallographique [48].

En plus de ces propriétés, on peut également citer une relation entre la croissance des grains nanométriques et la diffusion aux joints de grains si on prend l'exemple des expériences de frittage d'une poudre. En effet, une loi liée aux joints de grains permet de maintenir quasi-constante la taille r du grain (à l'instant t) durant la densification [50] :

$$r^N - r_0^N = At \quad (I-8)$$

Où r_0 est le rayon initial du grain, N un exposant compris entre $2 \leq N \leq 4$, A un coefficient proportionnel à l'énergie d'activation pour la diffusion.

En outre, le nombre d'atomes constituant les agrégats des matériaux ne varie pratiquement pas lorsque la taille des grains atteint une certaine valeur, nanométrique [48]. En effet, des mesures par spectrographie [51] réalisées sur certains nanomatériaux ont révélé que le nombre d'atomes n formant leurs agrégats est assez stable à partir d'une certaine taille de grain. Cette stabilité est similaire au nombre d'électrons limite pour le remplissage des couches de valence en atomistique ($n=2, 8, \dots$). Pour le sodium, cette stabilité des valeurs de n a été notée à partir des tailles de grains inférieure à 3 nm [52].

La structure des joints de grains pour les nanomatériaux est très différente des matériaux massifs:

- pour les matériaux de taille de grains micrométriques, les atomes prennent des positions de part et d'autre des joints qui respectent le plus possible l'organisation cristallographique. Il apparaît

ainsi dans certains cas, une organisation cristallographique privilégiant une orientation des grains suivant un plan de sorte que l'énergie libre de Gibbs aux joints soit minimum.

- lorsque la taille des grains est nanométrique, les atomes dans les joints de grains deviennent moins organisés (Figure I.9) [53]. Ils occupent un volume libre dans ces joints de grains qui peut atteindre jusqu'à 25 % du volume de la matrice occupée par l'échantillon [52]. Des études ont montré que ces volumes libres sont fortement compressibles [54] donnant lieu à une image d'interfaces fortement désordonnées [48].

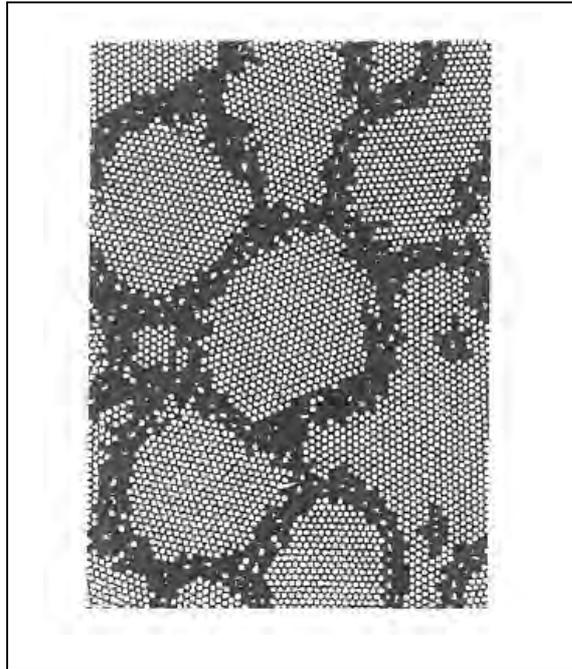


Figure I.9. Exemple de répartition des atomes dans les cristaux et dans les joints des nanomatériaux[53].

1.3.2. Principe de la détection des gaz à partir des matériaux semiconducteurs

La pollution atmosphérique et ses répercussions sur l'écosystème et les hommes est un problème majeur de notre temps. Parmi les pollutions les plus généralement médiatisées, on peut citer la qualité de l'eau et de l'air. Pour ce dernier les capteurs à base de matériaux semiconducteurs sont des grands alliés dans la détection d'un seuil de nocivité. Ces détecteurs sont basés sur la variation de leurs conductances en fonction de la concentration et de la quantité de gaz adsorbé. En 1962, Seiyama [55] fut le premier à proposer un capteur sur ce procédé. Taguchi, de la société japonaise Figaro Engineering déposa, un brevet la même année [56]. La commercialisation de ces capteurs de gaz, basés sur ce système, débuta durant les années 1970.

Nous présenterons dans cette partie les caractéristiques physico-chimiques de ces types de capteur, notamment ceux élaborés à partir du oxyde de zinc. L'importance de la taille de grains constituant ces matériaux est soulignée. La sensibilité du capteur qui est l'une de ses

propriétés principales dépend de cette taille de grain. En effet, pour accroître la sensibilité, il convient d'avoir des tailles de grains les plus petites possibles. Des méthodes permettant d'avoir des tailles de grains comprises entre 1 et 10 nm existent sans pour autant que leurs commercialisations ne soient rendues actuellement possibles. Des difficultés liées à leurs coûts de production, à des problèmes techniques de mise en œuvre en sont responsables. Nous nous proposons, à travers ce travail, de présenter une nouvelle approche permettant d'obtenir des nanoagrégats d'oxyde de zinc qui adhèrent efficacement aux substrats isolants. Le coût très faible de fabrication de nos capteurs (monocouche d'oxyde de zinc) associé à leur sensibilité, ..., pourrait être intéressant pour leur commercialisation.

1.3.2.1. Etats de surface des semiconducteurs et interactions surface-gaz

Précédemment, nous avons vu que les états électroniques dans le volume du semiconducteur contribuent à la définition du type de conduction. Ces états résultent d'une part du remplissage des bandes de valence et de conduction, et d'autre part des phénomènes liés aux niveaux d'énergie des donneurs ou accepteurs d'électrons introduits lors du dopage.

A la surface d'un tel matériau, il apparaît des états électroniques, dits états de surface, régis par deux phénomènes :

- les états intrinsèques résultant de la rupture de périodicité du réseau cristallin,
- les états extrinsèques dus à l'adsorption d'atomes ou de molécules de gaz d'espèces étrangères à la surface du matériau. Ces espèces peuvent être des molécules d'oxygène entraînant une oxydation à la surface du semiconducteur.

La présence de ces espèces étrangères et la distorsion du réseau (due à la discontinuité du réseau cristallin du semiconducteur et de son oxyde) entraînent des états de surface extrinsèques.

Les états de surface jouent des rôles importants : d'une part les porteurs libres situés au voisinage de la surface sont piégés dans le matériau modifiant en conséquence la population des bandes permises, et d'autre part la distance entre le niveau de Fermi et les bandes permises est modifiée.

Ainsi, au voisinage de la surface du semiconducteur, si une partie de la densité d'électrons libres est piégée sur les états de surface, il en résulte que la bande de valence s'écarte du niveau de Fermi. En conséquence, sa courbure se dirige vers le haut (figure I.10).

Pour un semiconducteur de type N, deux cas se présentent (figure I.10) [57]:

- si les électrons sont piégés à la surface du matériau semiconducteur c'est à dire que les états de surface sont des accepteurs d'électrons, ces états de surface se chargent alors négativement. Il en résulte d'une part l'apparition d'une zone dite de déplétion où les porteurs majoritaires sont

faibles et les défauts ionisés négativement et d'autre part une conductivité faible au voisinage de cette surface.

- en revanche, si les états de surface sont des donneurs, la charge de surface est positive et la concentration en porteurs devient importante dans la zone de déplétion. Ce processus se traduit par une augmentation de la conductivité sur cette zone.

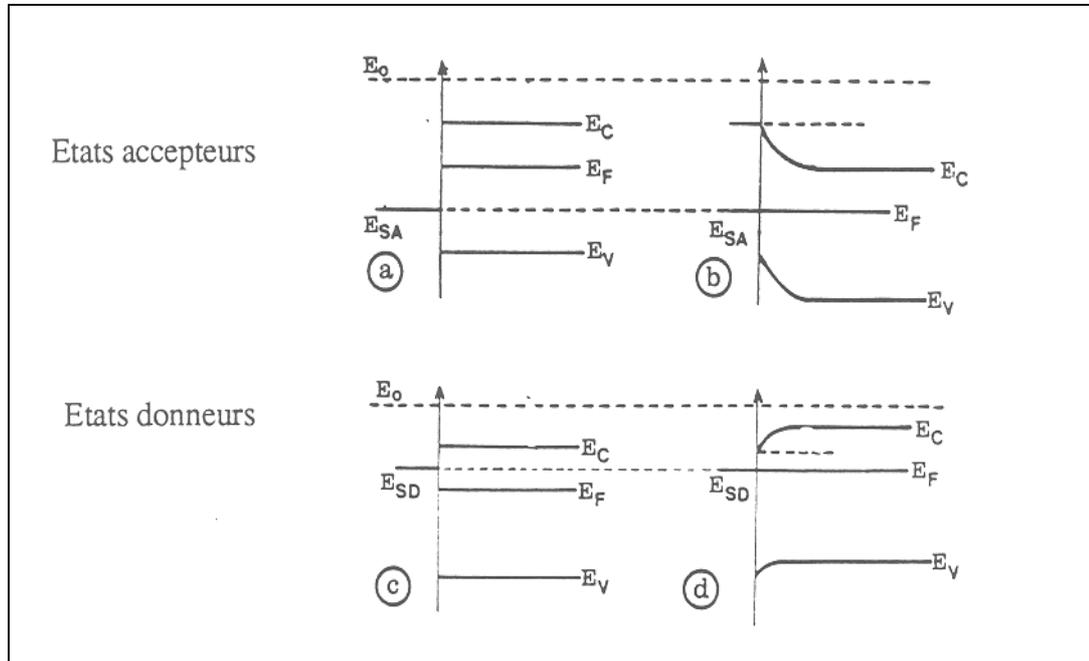


Figure I.10. Semiconducteur de type N : défauts extrinsèques à la surface [57],

(a) et (c) : état initial

(b) et (d) : état d'équilibre.

Les états de surface et la conductivité du matériau semiconducteur peuvent être modifiés par l'adsorption de molécules de gaz réductrices. Lorsqu'on soumet la surface d'un semiconducteur à un gaz, il s'établit deux processus d'adsorption : l'une physique et l'autre chimique. En effet, ces adsorptions sont liées à la pression et à la nature du gaz d'une part, à la température et à la nature du semiconducteur d'autre part. La modélisation de ces processus est assez complexe. Des études [58,59] ont montré qu'à haute température la modification de ces propriétés de surface et de joint de grains du matériau semiconducteur est due à l'effet de l'oxygène environnant. En effet, il s'établit à ces températures une chimisorption d'atomes d'oxygène sur la surface de ce semiconducteur. Ce dernier se comporte alors comme un accepteur d'électron selon la réaction :



Il en résulte une absorption d'oxygène par le semiconducteur qui modifie la concentration d'électrons à sa surface.

Si ce matériau est soumis à un autre gaz, les ions oxygène situés à sa surface sont alors piégés par les molécules réductrices de ce dernier jusqu'à qu'ils disparaissent, entraînant ainsi un nouvel état d'équilibre thermodynamique. Il s'ensuit parallèlement une baisse ou une augmentation de la conductivité électrique du matériau selon que le gaz environnant est un oxydant ou un réducteur, et en conséquence une variation de sa résistance (conductance) est obtenue. Si ce gaz n'est plus présent, le processus s'inverse, les états de surface s'ionisent à nouveau, suite à la capture des ions oxygène de l'air ambiant. Cet effet de réversibilité sur lequel nous allons revenir contribue largement à en faire un capteur de gaz performant.

La figure I.11 montre l'influence des joints de grains sur le mécanisme de transport de charges d'un capteur de type oxyde métallique. La réduction du gaz se fait par la mobilité des électrons à la surface spécifiée de l'échantillon. Les électrons présents aux joints de grains jouent un rôle accru dans cet échange électronique. En effet, les zones de charge d'espace qui participent grandement à ce processus d'échange électronique sont quasiment situées sur ces joints de grains.

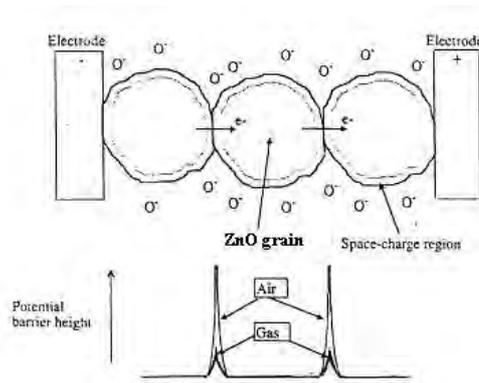


Figure I.11. Influence des joints de grains sur le mécanisme d'échange d'électrons du capteur ZnO [59]

I.3.2.2. Un semiconducteur particulier : l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc est l'un des matériaux les plus utilisés comme détecteur de gaz. C'est un semiconducteur de type N qui est sous stœchiométrique en oxygène. Sa largeur de bande d'énergie est de l'ordre de 3,7 eV pour le massif. Ces dernières années un nombre important d'études ont été consacrées à ce semiconducteur, capteur de gaz de type Taguchi [57,58,60,61].

La figure I.12 présente une modélisation des phénomènes électriques mis en jeu entre un solide polycristallin et un gaz [60] pour les oxydes métallique tel que le ZnO. Les phénomènes de réaction sont assez complexes. Ils allient tant les réactions chimiques irréversibles que les phénomènes d'absorption réversible.

Ce dispositif électrique [60] est composé :

- d'une succession d'éléments résistifs représentant les comportements intrinsèques des grains.

- d'éléments résistifs-capacitifs traduisant des barrières de potentiel aux différents interfaces (jonction métal/semiconducteur et joints de grains).

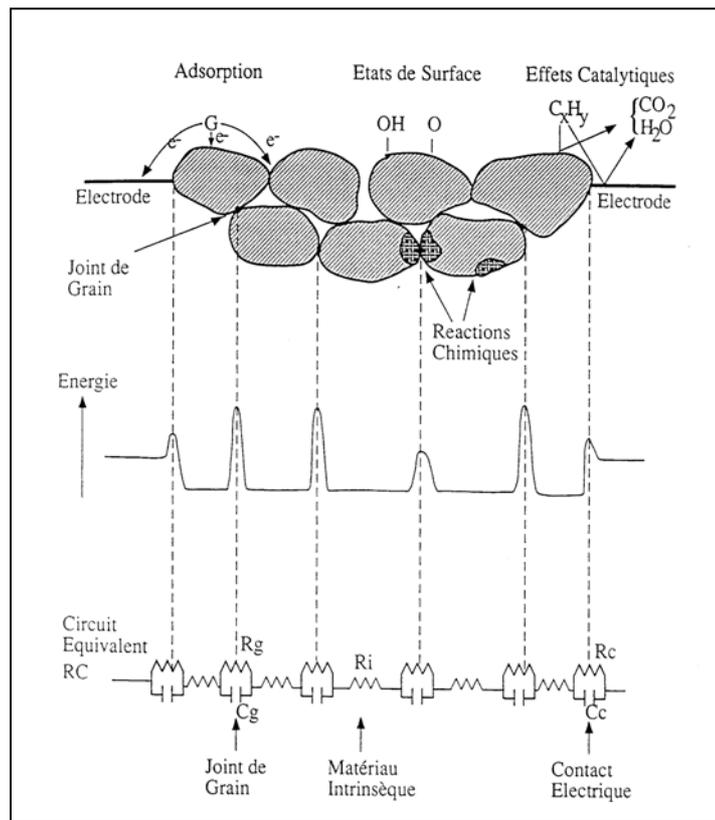


Figure I.12. Schéma électrique équivalent d'un Oxyde métallique [60].

I.4.Conclusion :

Nous avons rappelé quelques propriétés des semiconducteurs InP, et nous avons décrit la structure M.S, M.I.S comme dispositifs élémentaires pour l'étude des défauts électroniquement actifs à l'interface métal-semiconducteur ou isolant-semiconducteur.

Nous avons également présenté l'oxyde de zinc qui est l'un des matériaux utilisés comme capteur de gaz. Les nanomatériaux ZnO possèdent un grand potentiel d'application dans les nanotechnologies. La richesse de leurs propriétés qui diffèrent en général des matériaux massifs en font actuellement un grand centre d'intérêt. En particulier, nous avons vu que lorsque la taille des grains devient nanométrique, la proportion d'électrons à la surface de ces derniers devient importante par rapport au volume. Cette proportion peut atteindre des valeurs de l'ordre de 25 % de la matrice occupée par le matériau. De ce fait, une partie importante des propriétés des nanomatériaux est régie par les joints de grain. En outre, les états de surface des semiconducteurs utilisés comme capteur de gaz coïncident avec ces joints de grain. En conséquence, la variation de leur conductibilité en fonction des molécules réductrices de gaz est quasiment régie par l'échange d'électrons ou d'ions se trouvant à la surface des grains. Par ailleurs, l'importance de

la sensibilité a été mise en évidence. Elle sera mise à profit lors de la détection de gaz nocif par exemple. C'est cette propriété qui permettra de définir le seuil d'alarme du capteur.

Nous décrirons au prochain chapitre la technique d'élaboration permettant d'obtenir des couches de taille nanométrique de ce matériau.

Références - Chapitre I

- [1] B. K. Ridley, J. Appl. Phys. 48 (1977) 2.
- [2] J. L. Courant, P. Dimitriou et G. Post, Revue Phys. Appl. 25 (1990) 935.
- [3] E. Comini, Anal. Chim. Acta. 568 (2006) 28.
- [4] S.M. Rozati, Sh. Akesteh, Mater. Charact. 58 (2007) 319.
- [5] A.N. Banerjee, K.K. Chattopadhyay, Prog. Cryst. Growth. Charact. Mater. 50 (2005) 52.
- [6] I. Stambolova, K. Konstantinov, S. Vassilev, P. Peshev, Ts. Tsacheva, Mater. Chem. Phys. 63 (2000) 104.
- [7] I. Kante, T. Devers, R. Harba, C. Andreazza-Vignolle, P. Andreazza, Microelectron. J. 36 (2005) 639.
- [8] R. L. Hoffman, B. J. Norris, J. F. Wager, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 733.
- [9] S. Ju, F. Ishikawa, P. Chen, H.-K. Chang, C. Zhou, Y.-g. Ha, J. Liu, A. Facchetti, T. J. Marks, D. B. Janes, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 222105(1).
- [10] D. Zhang, Z. Liu, C. Li, T. Tang, X. Liu, S. Han, B. Lei, C. Zhou, Nano. Lett. 4 (2004) 1919.
- [11] A.S. Ryzhikov, R.B. Vasiliev, M.N. Romyantseva, L.I. Ryabova, G.A. Dosovitsky, A.M. Gilmudinov, V.F. Kozlovsky, A.M. Gaskov, Mater. Sci. Eng. B 96 (2002) 268.
- [12] A. Mondal, N. Mukherjee, S. K. Bhar, Mater. Lett. 60 (2006) 1748.
- [13] N. Mukherjee, Sk. Faruque Ahmed, K. K. Chattopadhyay, A. Mondal, Electrochim. Acta 54 (2009) 4015.
- [14] A.V. Singh, R.M. Mehra, N. Buthrath, A. Wakahara, A. Yoshida, J. Appl. Phys. 90 (2001) 5661.
- [15] Y. Harada, S. Hashimoto, Phys Rev B 68 (2003) 045421(1).
- [16] X. Wei, Y. Zhao, Z. Dong, J. Li, J. Cryst. Growth 310 (2008) 639.
- [17] K. Yoshioka, S. Egawa, T. Kobayashi, T. Baba, K. Sugimoto, M. Arai, H. Nomura, M. Sato, T. Honda, Phys. Stat. Sol. (c) 4 (2007) 162.
- [18] S. C. Pillai, J. M. Kelly, D. E. McCormack, R. Ramesh, J. Mater. Chem. 14 (2004) 1572.
- [19] S. Ezhilvalavan, T.R.N. Kutty; Mater. Chem. Phys. 49 (1997) 258.
- [20] A. Pimentel, E. Fortunato, A. Gonçalves, A. Marques, H. Águas, L. Pereira, I. Ferreira, R. Martins, Thin Solid Films 487 (2005) 212.
- [21] W.-C. Shih, M.-J. Wang, I. N. Lin, Diam. Relat. Mater. 17 (2008) 390.
- [22] A. Kuoni, R. Holzherr, M. Boillat, N. F de Rooij, J. Micromech. Microeng. 13 (2003) S103.
- [23] P. Mitra, A.P. Chatterjee, H.S. Maiti, Mater. Lett. 35 (1998) 33.

- [24] M.L. de la Olvera, R. Asomoza, Sens. Actuators 45 (1997) 49.
- [25] B. N. Pawar, G. Cai, D. Hama, R. S. Mane, T. Ganesh, A. Ghule, R. Sharma, K.D.Jadhava, S.-HwanHan, Sol. Energ. Mat. Sol. C. 93 (2009) 524.
- [26] D.J. Goyal, C. Agashe, M.G. Takwale, B.R. Marathe, V.G. Bhide, J. Mater. Sci. 27(1992) 4705.
- [27] M.N. Kamalasanan, S. Chandra, Thin Solid Films 288 (1996) 112.
- [28] M. de la Olvera, A. Madonado, R. Asomoza, M. Melendez-Lira, Sol. Enegy Mater and Solar Cells 41(2002) 61.
- [29] S. Kuo, W. Chen, F. Lai, C. Cheng, H. Kuo, S. Wang, W. Hsieh; J. Cristal Growth 287 (2006) 78.
- [30] J.J. Wu, S.C. Liu, Adv. Mater. 14 (2002) 215.
- [31] M. Girtan, G.G. Rusu, S. Dabos-Seignon, M. Rusu, Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 4179.
- [32] M. Sucheai, S. Christoulakis, C. Tibeica, M. Katharakis, N. Kornilios, T. Efthimiopoulos, E. Koudoumas, Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 5475.
- [33] M.K. Ryu, S.H. Lee, M.S. Jang, G.N. Panin, T.W. Kang, J. Appl. Phys. 92 (2002) 154.
- [34] G. Machado, D.N. Guerra, D. Leinen, J.R. Ramos-Barrado, R.E. Marotti, E.A. Dalchiele, Thin Solid Films 490 (2005) 124.
- [35] J.S. Wellings, N.B. Chaure, S.N. Heavens, I.M. Dharmadasa, Thin Solid Films 516 (2008) 3893.
- [36] S. Wei, J. Lian, X. Chen, Q. Jiang, Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 6605.
- [37] H. Hasegawa and T. Sawada, Thin Solid Films, 103 (1983) 119.
- [38] M. N. Zencirci, Thèse de Doctorat, Ecole centrale de Lyon (France), 1987.
- [39] B. Boittiaux, “ *Cours d’électronique (les composants semiconducteurs)* ”, Lavoisier-Tec et Doc,1991.
- [40] J. R. Chelikowsky, MI Cohen, Phys. Rev. B 14 (1976) 556.
- [41] S.M. Sze, “ *Physics of semiconductor devises* ”, Willys & Sons 1981.
- [42] R. Legros, “ *Les semiconducteurs (physique des semiconducteurs technologie-diodes)* ”, Tome 1, éditions Eyrolles, paris (1974).
- [43] B Bouchikhi, Thèse de docteur ES-Sciences Physiques, Université de Nancy 1 (France), 1988.
- [44] P. Viktorovitch, Revue Phys. Appl. 25 (1990) 895.
- [45] J. Joseph, A. Mahdjoub et Y. Robach, Revue Phys. Appl. 24 (1989) 189.
- [46] N.Yamazoe : "New approaches for improving semiconductor gas sensors", Proceedings of the Third International Meeting on Chemical Sensors, September 24-26 1990, Cleveland, Ohio, USA.

- [47] Nanomatériaux, Arago 27, Observatoire Français des Techniques avancées, (2001).
- [48] P Causta, Nanomatériaux, Structure et élaboration, Technique de l'Ingénieur, M 4 026, (2001).
- [49] P Causta, Nanomatériaux, Propriété et applications, Technique de l'Ingénieur M 4 027, (2001).
- [50] S. J. L. Kang and, D. N. Yoon, J. Mat. Sci. Lett. 2 (1983) 291.
- [51] M. Cohen, M.Y Chou, W.D. Knight, and W.A. Heer, J. Phys. Chem. 91 (1987) 3141.
- [52] R. Würschum, W. Greiner, and H. E. Schaefer, Nanostructured materials, 2 (1993) 55.
- [53] H. Glieter, Nanostructured materials, 6 (1995) 3.
- [54] R. Würschum, and H. E. Schaefer, Nanomaterials Synthesis Properties and Applications, Edelstein (A.S.) ed. (1996).
- [55] T. Seiyama, A. Kato, K. Fudjiishi, and M. Nagatani, thin film. Anal. Chem., 34 (1962) 1502.
- [56] N. Tagushi, Japan patent, N°45-38200, (1962).
- [57] P. Breuil, Thèse de Doctorat, St-Etienne, (1989).
- [58] M. Sauvan, Thèse de Doctorat, I.N.P de Grenoble, E.N.S.M. de St-Etienne, (1999).
- [59] G. Williams, and G. S. V. Coles, M. R. S Bulletin, 24 (1999) 26.
- [60] R Lalauze, C Pijolat, and S Vincent, L BRUNO, Sensors and Actuators, B 8 (1992) 237.
- [61] P. Montmeat, C. Pijolat, G. Tournier, and J. P. Viricelle, Sensors and Actuators, B 84 (2002) 148.

Chapitre II

Techniques d'élaboration et de Caractérisation

II.1. Introduction

Le travail que nous allons présenté comporte deux parties : le premier axe est basé sur la caractérisation d'une structure MIS formée sur InP ; et le deuxième concerne le dépôt par voie électrochimique d'une couche mince de ZnO sur verre. Cette dernière utilisée comme technique d'élaboration des nanomatériaux. Le cœur de ce procédé est l'électrodéposition à des régimes de densité de courant spécifiques. Les techniques d'élaboration ainsi que les différentes techniques de caractérisation des couches minces obtenues sont également reportées dans ce chapitre. Ce qui nous a conduit à une organisation de ce chapitre en deux parties :

- Les techniques d'élaboration dans un premier temps.
- Les différentes techniques de caractérisation physico-chimiques dans un second temps.

Les méthodes de caractérisation physico-chimique utilisées au cours de cette étude sont : les microscopies optique (MO), électronique à balayage (MEB), à force atomique (AFM), la diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXD), la méthode de conductance et la technique DLTS pour l'analyse des niveaux pièges. Le montage utilisé pour les mesures électriques du capteur en présence d'une atmosphère de gaz réducteur est présenté à la fin de ce chapitre.

II.2. Technique d'élaboration :

II.2.1. Technique de dépôt par plasma micro-onde d'une couche mince d'isolant sur InP:

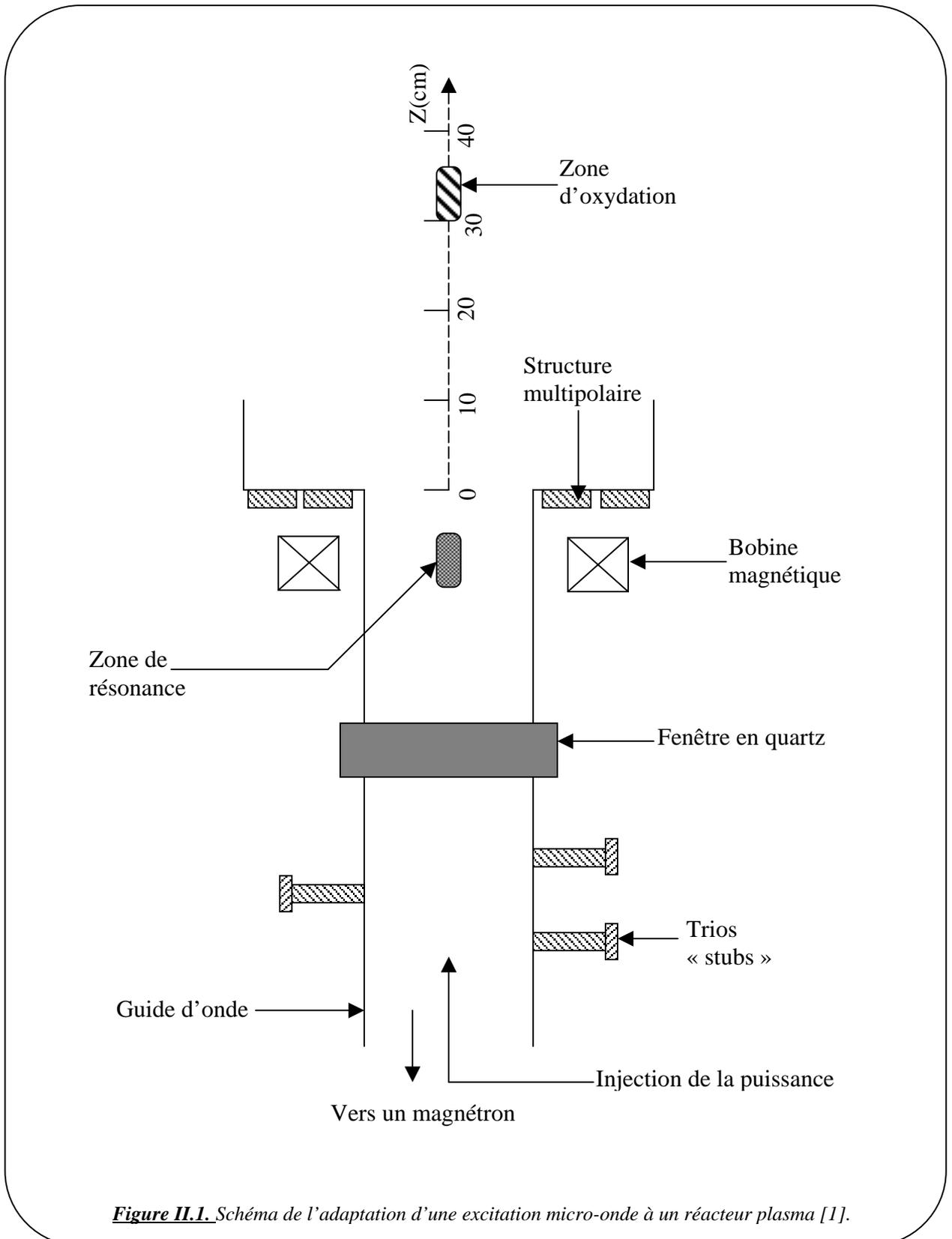
Les performances d'une structure MIS reposent essentiellement sur la qualité de l'interface oxyde-semiconducteur. L'influence de la densité des états d'interface sur les propriétés électriques de la structure limite le perfectionnement du dispositif. Dans ce contexte, l'oxydation par plasma a pour objectif d'augmenter la barrière de potentiel ϕ_B .

La structure Au/Oxyde/InP(n) a été préparée au LPMI (Laboratoire de Physique des Milieux Ionisés) de l'université de Nancy. Le Phosphore d'Indium est oxydé par plasma multipolaire dans un réacteur que nous allons décrire brièvement.

II.2.1.1. Réacteur d'oxydation :

Le schéma du réacteur utilisé pour l'oxydation et représenté sur la figure II.1, auquel une excitation micro-onde adaptée à ce réacteur. Le principe de l'excitation consiste à superposer le champ électrique d'une onde progressive incidente à un champ magnétique statique qui lui est perpendiculaire. La puissance maximale 1,2 KW à la fréquence de 2,45GHz, véhiculée dans un guide d'onde rectangulaire est introduite à travers un hublot circulaire en quartz (d'épaisseur

1cm) dans un manchon cylindrique où règne un champ magnétique statique de 875 Gauss (champ produit par une bobine refroidie).



La fréquence de giration des électrons est précisément de 2,45 GHz, ce qui leur permet un couplage efficace avec l'onde incidente ; d'où le transfert d'énergie aux électrons. Lorsque le

gain en énergie de ces derniers est supérieur au potentiel d'ionisation du gaz, ils sont éjectés (considérés comme des électrons primaires), puis par des collisions avec le gaz neutre créant des ionisations en cascade, amorçant ainsi une décharge. La décharge électrique créée dans le gaz (oxygène) sous faible pression fournit des espèces excitées, neutres et chargées (électrons, ions et radicaux) issues des collisions entre les électrons et les molécules neutres. Les espèces excitées radiatives sont responsables d'émissions photoniques dans la bande UV et visible, permettant des diagnostics spectroscopiques. En raison de la différence de mobilité des espèces chargées (électrons et ions), une différence de potentiel s'établit entre la surface du matériau, supposée au potentiel flottant en cours de traitement et le plasma, appelée «tension dans la gaine». Sous l'effet électrique résultant, les espèces chargées sont accélérées et heurtent la surface du substrat ce qui entraîne une activation plus ou moins importante des processus réactionnels à la surface du substrat [1]. L'échantillon a été polarisé à (-8V) pour favoriser le bombardement par des ions positifs.

La cinétique de croissance de l'oxyde en fonction du temps pour différentes puissances est représentée sur la figure II.2.

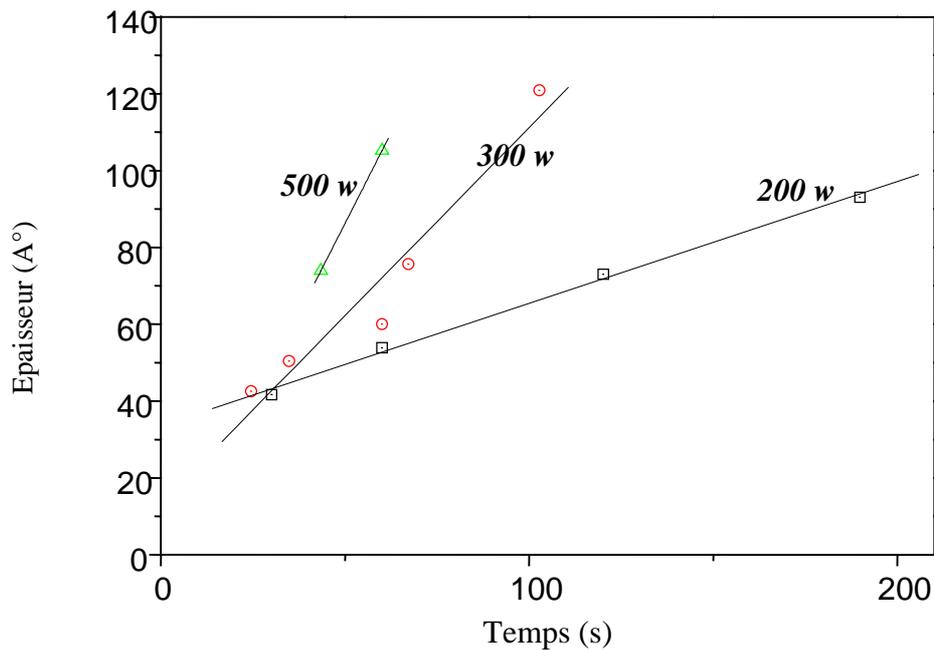


Figure II.2. Cinétique de croissance de l'oxyde à différentes puissances pour une excitation micro-onde [1].

L'échantillon est oxydé dans un plasma excité par micro-onde. Les conditions d'oxydation plasma ainsi que l'épaisseur de l'oxyde e_{ox} et son indice de réfraction n résume dans le tableau II.1 suivant :

	Temps d'oxydation t_{ox}	Puissance délivrée $P_d(W)$	Pression dans le réacteur $P(Torr)$	Température à l'échantillon $T(C^\circ)$	Epaisseur d'oxyde $e_{ox}(A^\circ)$	L'indice de réfraction n
échantillon	Hpl : 20s	200	6.10^{-4}	200	130	1.7
	O: 1h	500	10^{-3}	20		

Tableau II.1: Les conditions d'oxydation plasma [1].

II.1.2.2. Préparation de la structure MIS :

L'InP de type n ($N_d \approx 3 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$) oxydé dans le réacteur a subi un cycle de nettoyage chimique dans l'alcool et l'acétone. Ensuite, une évaporation de mélange eutectique Au-Ge sur la face arrière du semiconducteur est déposée dans le but de réaliser le contact ohmique. La grille (contact Schottky) est obtenue par évaporation du métal (Au) sur la couche d'isolant formée par un oxyde natif obtenu dans un plasma multipolaire d'épaisseur de l'ordre de 130Å . L'échantillon étudié est une structure de type MIS (Au/Oxyde natif/InP(n)) figure II.3.

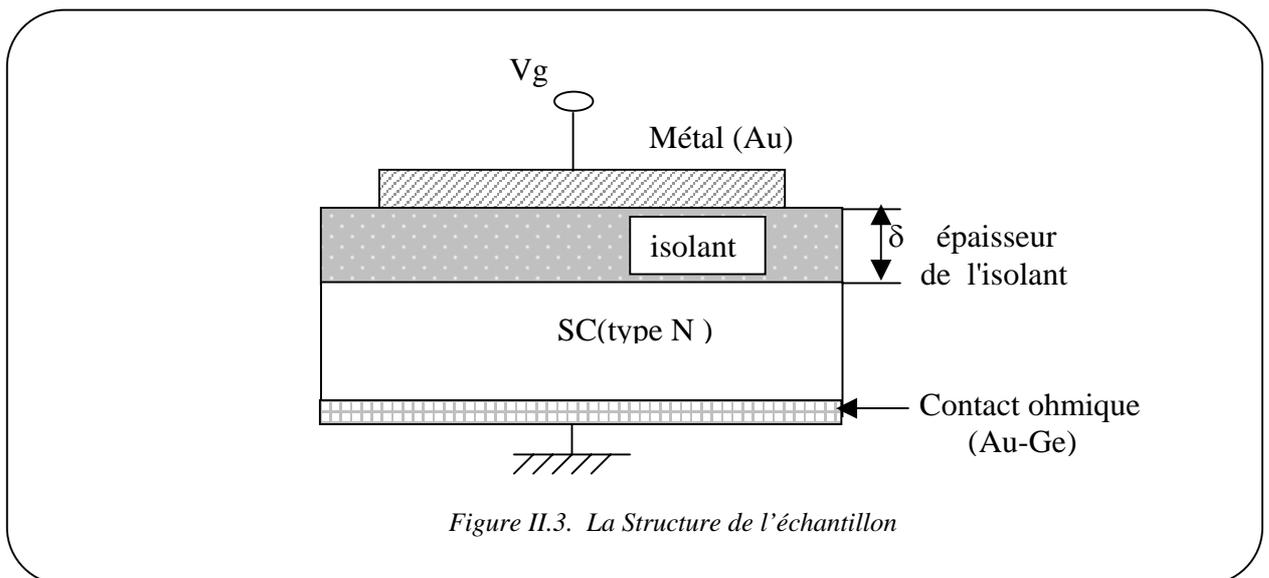


Figure II.3. La Structure de l'échantillon

II.2.2. Technique de dépôt par électrodéposition d'une couche mince de Zinc

L'électrodéposition est une technique qui permet de déposer des couches métalliques par application d'un courant électrique traversant un électrolyte [2,3]. Ce courant contrôle la vitesse des anions et cations qui migrent respectivement vers une anode et une cathode. Le champ électrique en est donc le principal moteur. Deux approches essentielles ont été proposées dans la littérature avec leurs avantages et inconvénients:

- La première approche est ancienne, est basée essentiellement sur la réaction spontanée d'oxydo-réduction pour réaliser un dépôt métallique sur des substrats métalliques ou

isolants. Cependant, les processus de ces dépôts sont difficilement contrôlables *in situ* à cause de la variété des sels et additifs présents dans l'électrolyte.

- La seconde approche utilise un courant électrique pour réduire les ions métalliques présents dans l'électrolyte. Cette approche offre la possibilité de contrôler la quantité du dépôt métallique obtenue. Son application a été limitée jusqu'ici aux substrats conducteurs.

Une nouvelle méthode permettant la réalisation de couches métalliques (ou nanoagrégats semiconducteurs) sur des substrats isolants a été mise au point par Fleury [4-6]. Ce procédé permet de contrôler la plupart des paramètres pertinents : la vitesse de la croissance, l'épaisseur de la couche déposée, la taille des grains. Le fondement de cette approche est la réalisation de la croissance d'une couche mince à partir d'une électrode en contact avec un substrat isolant sur lequel on souhaite réaliser cette croissance. Dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire d'Electronique signaux et Image(LESI) de l'Institut PRISME-LESI de Chartres (France) et le Laboratoire de Microsystème et Instrumentation de Constantine (Algérie), nous avons utilisé cette méthode. Elle s'appuie sur l'électrodéposition (la seconde approche) dont nous allons rappeler le principe avant d'en décrire la mise en œuvre dans le cadre de notre travail.

II.2.2.1.Principe de l'électrodéposition

La figure II.4 illustre la technique de l'électrodéposition. Le montage est constitué d'une cellule d'électrolyse alimentée par une source de courant. Dans la cellule, l'électrolyte est constitué d'un sel métallique en solution.

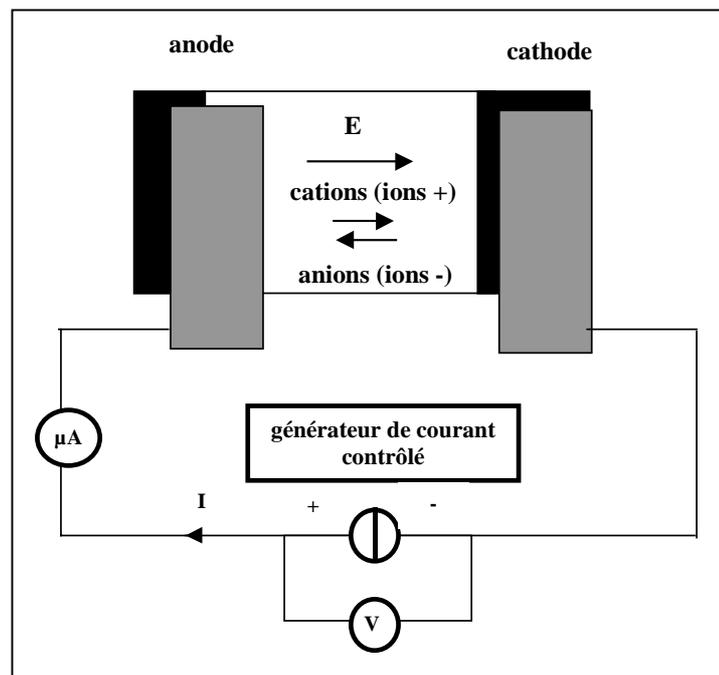


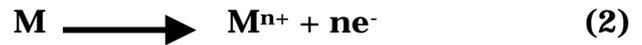
Figure II.4. Schéma de principe de l'électrodéposition.

Lorsqu'on impose un courant aux bornes de cette cellule d'électrolyse, pour un sel métallique M donné, une formation de cations M^{n+} est obtenue avec un schéma général réactionnel et migratoire donné par :

A la cathode :



A l'anode :



Le moteur principal de cette migration est le champ électrique.

La source de courant a été réalisée au laboratoire (LESI). Il s'agit d'une alimentation régulée en courant, associée à une interface PC, pouvant fournir des courants compris entre 0 et 200 μ A pour une tension variant de -10 V à +10 V.

Pour permettre la réalisation de nanostructures métalliques, un régime particulier de densité de courant a été mis en évidence [6]. Il nécessite une cellule d'électrolyse particulière et de plus une préparation bien précise des substrats isolants permettant d'effectuer et de récupérer le dépôt électrolytique. La cellule d'électrolyse et le mode de préparation de nos substrats sont décrits ci-après.

II.2.2.2. La cellule d'électrolyse

La cellule électrochimique est présentée sur la figure II.5 :

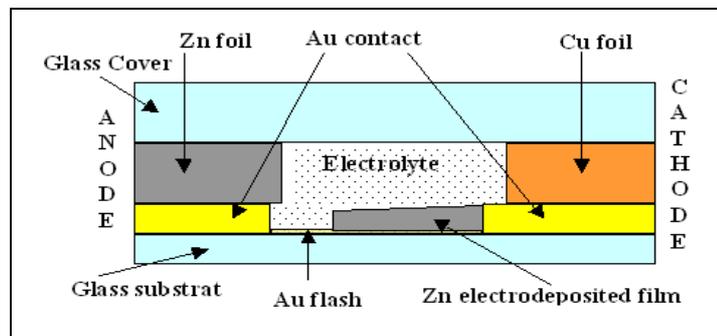


Figure II.5. Cellule d'électrolyse.

Elle est composée de deux lames de verre, l'une destinée à servir de support au dépôt électrolytique (couche sensible du capteur), l'autre servant simplement à fermer la cellule sur sa partie supérieure, afin qu'elle ne soit pas ouverte à l'air. La lame de verre (substrat) fait l'objet d'une préparation spéciale : un dépôt de 100 nm d'or est effectué sur ses extrémités (figure II.6) comme supports de l'anode et de la cathode tandis qu'un flash de 2 nm d'or est déposé entre ces électrodes.

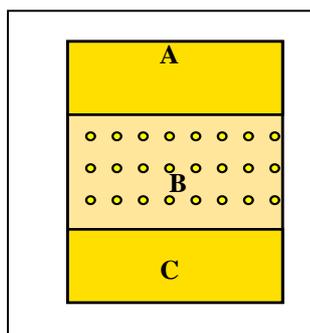


Figure II.6. Substrat de verre avec les couches d'or, A (anode) et C (cathode) : 100 nm d'épaisseur B: flash de 2nm.

Les contacts électriques sont réalisés à l'aide de deux lamelles métalliques (Goodfellow) de 0,0125 mm d'épaisseur. Le cuivre (en retrait par rapport au dépôt de 100nm d'or) à la cathode sert uniquement de contact électrique et le Zinc à l'anode (en position avancée par rapport à ce dépôt de 100 nm) fait office à la fois de contact électrique et de source cationique potentielle de Zinc dans la cellule (figure II.5).

Le dépôt de 100 nm d'or aux extrémités va servir de point de départ de la croissance. Lorsqu'elle est amorcée, elle demeure au contact de la surface du flash d'or. Au fur et à mesure qu'elle se développe, c'est le dépôt lui-même qui joue le rôle de cathode.

L'écartement entre les deux plaques délimite le volume d'électrolyte. Cet écartement dépend de l'épaisseur des lamelles métalliques (Zinc, cuivre). L'ensemble des deux lames de verres/lamelles métalliques est collé aux extrémités (colle silicone) pour assurer l'étanchéité de la cellule. Avant chaque expérience d'électrodéposition, un électrolyte est introduit par capillarité. L'électrolyte utilisé dans nos manipulations est un sulfate de zinc (ZnSO_4). Sa concentration est comprise entre 10^{-1} mol/l et 10^{-2} mol/l. La quasi-totalité de nos expériences ont été effectuées dans ces conditions.

La cellule est placée sous un microscope optique (NIKON-OPTIPHOT-2, agrandissements de 5 à 1000x). Cet ensemble est connecté à un système d'acquisition permettant de recueillir les données du courant (ou de la tension) en fonction du temps. Le microscope optique est lui-même connecté à une caméra (Hitachi KP-111) permettant l'acquisition *in situ* des images lors des croissances électrolytiques. Un programme d'acquisition en langage « C » a été également développé au laboratoire (LESI) sous le logiciel CVI IDE afin de contrôler les paramètres de manipulation. Les dépôts ont été réalisés à la température ambiante et à la pression atmosphérique.

II.2.2.3. Préparation des substrats

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à plusieurs substrats isolants dont le verre. Les substrats de verre sont de simples lames de microscope, de forme rectangulaire avec des dimensions 18×24 mm, pour une épaisseur de l'ordre de 0,1 mm. Comme nous l'avons évoqué, ces substrats nécessitent une préparation particulière afin qu'ils servent de support au dépôt électrolytique.

Afin d'éliminer les impuretés comme la poussière par exemple, un nettoyage poussé a été effectué. Les lames sont d'abord plongées dans un bain de savon TDF4 dilué à 2 % dans de l'eau distillée et soumises aux ultrasons durant trente minutes. Avant séchage par un gaz neutre (azote air), les lames de verre ont été "rincées" cinq ou six fois par un passage dans un bain d'eau distillée.

Pour nos substrats, les deux dépôts d'or 2nm et 100 nm (figure II.6) ont été effectués à l'aide d'un évaporateur à effet Joule sous vide secondaire (10^{-3} Pa). L'évaporateur utilisé est un équipement EDWARDS Auto turbo 306. Il s'agit d'un dispositif automatisé, muni de l'électronique nécessaire au contrôle des paramètres des dépôts (épaisseur à déposer, type de matériau, etc). L'épaisseur des couches évaporées est déterminée en particulier par un capteur de type piézo-électrique. Les couches d'or ont été réalisées à une vitesse d'environ 0,05 nm/s. La figure II.7 montre le principe du dépôt par évaporation.

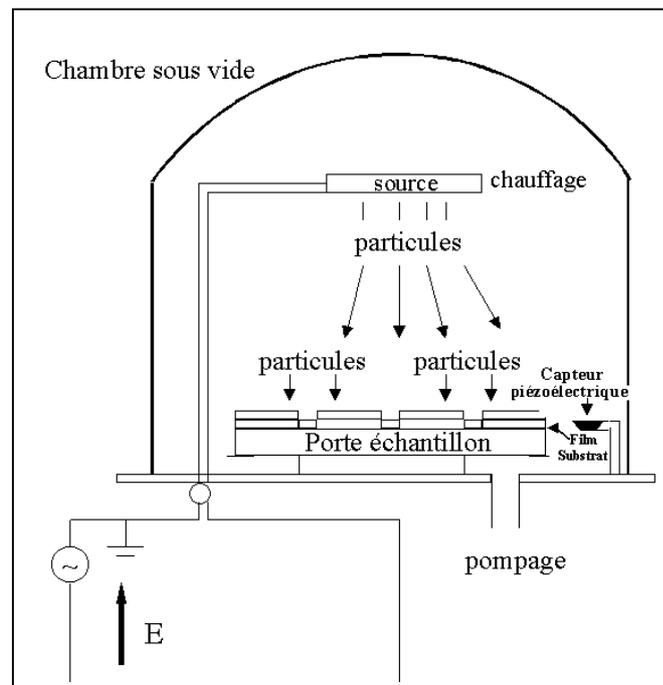


Figure II.7. Evaporation par effet Joule.

Une vue d'ensemble du montage d'électrodéposition permettant d'observer *in situ* l'évolution des croissances est présentée sur la photo II.1.

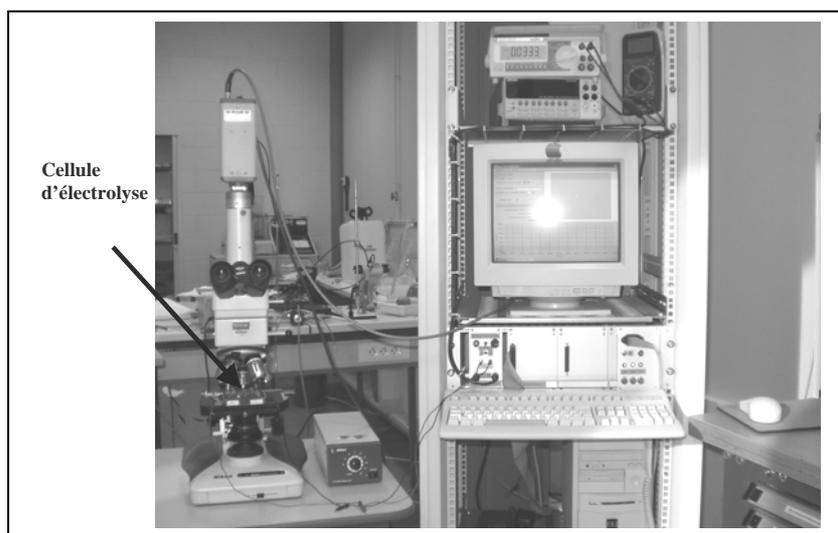


Photo II.1. Vue d'ensemble du montage d'électrodéposition.

II.2.2.4. La théorie de croissance électrochimique par électrodéposition :

L'électrodéposition des métaux est bien connue pour produire aux faibles densités de courant des couches compactes [7,8]. Lorsque le courant déclenchant le dépôt est atteint, en l'absence d'additifs, la croissance évolue en fonction de la densité de courant vers une morphologie rugueuse, dendritique ou poudreuse. Ceci constitue un facteur limitant dans l'industrie [9].

Dans ce domaine de la physique "hors équilibre", plusieurs études ont été portées sur les dendrites et les fractales et particulièrement sur la modélisation de leur morphogenèse [10-13]. L'intérêt de telles études réside dans la morphogenèse de ces dendrites. Le cas particulier des croissances électrochimiques à partir d'électrolytes binaires a été étudié intensément ces deux dernières décennies. Dans ce cadre, une théorie a été développée par Chazalviel [14]. Cette théorie prédit correctement la vitesse, le taux de dépôt et l'évolution de la concentration dans l'électrolyte d'une croissance en cours de développement. Cette théorie prévoit également l'existence d'un champ électrique intense à la pointe du dépôt et une vitesse de croissance en régime permanent égale à la vitesse de récession des anions. D'autres auteurs [15,16] ont confirmé ces prévisions dans le cas de croissances à deux dimensions en solution. Une des difficultés majeures de ces expériences est que la couche électrodéposée ne peut pas être récupérée hors de la cellule d'électrodéposition. Fleury et al [6] ont proposé une nouvelle technique permettant la réalisation de couches dendritiques ou non, qui adhèrent à des substrats non-conducteurs en particulier le verre. Le régime de croissance de ces agrégats est également décrit par le modèle de Chazalviel que nous allons rappeler ci-après. Ce rappel permettra de mettre en évidence les paramètres pertinents contrôlant la morphologie des dépôts effectués dans le cadre de ce travail.

- Le Modèle de diffusion de Chazalviel

Le point de départ de ce modèle est la mise en équation des phénomènes de transport. On considère une cellule d'électrodéposition de forme rectangulaire (Figure II.5). Cette cellule fermée contient une solution composée d'anions et cations soumis à un champ électrique E (densité de courant J). Les équations de transport des deux espèces de porteurs sont [17]:

$$\partial C_c / \partial t = D_c \Delta C_c + \mu_c E \cdot \text{grad} C_c + \mu_c C_c \text{div} E \quad (\text{II-1})$$

$$\partial C_a / \partial t = D_a \Delta C_a - \mu_a E \cdot \text{grad} C_a - \mu_a C_a \text{div} E \quad (\text{II-2})$$

et l'équation de Poisson

$$\text{div} E = -e (Z_c C_c - Z_a C_a) / \epsilon \epsilon_0 \quad (\text{II-3})$$

où les D sont les coefficients de diffusion, μ les mobilités, E le champ électrique, C les champs de concentration et Z les charges où les indices c et a représentent respectivement la contribution du cations et des anions à ces paramètres.

Dans ces équations de transport, les termes de migration qui dérivent du champ électrique, sont ajoutés aux termes de diffusion. De même, avec l'apparition du champ électrique, les cations et anions sont séparés spatialement tendant à former des zones de charge d'espace qui modifient ce champ électrique. La résolution de ces équations de transport, par des modèles de diffusion, se révèle alors assez complexe. Cependant, elles peuvent être résolues pour trois cas simples, comme l'a montré Chazalviel [14,17] :

- a- le long d'une interface plane indéformable,
- b- le long d'une aiguille qui avance,
- c- le long d'une ligne de grains qui avance.

Ces résolutions permettent de comprendre les charges d'espace qui apparaissent lors de la croissance électrochimique. Lorsqu'on impose une différence de potentiel V_0 aux bornes de la cellule d'électrolyse, après introduction d'un sel binaire, il apparaît des porteurs de charges : des anions qui migrent vers l'anode et des cations vers la cathode. Les gradients de concentration d'anions et de cations sont identiques dans une grande partie de la cellule, ils sont uniquement différents au voisinage de la cathode sur une petite largeur où se trouve l'essentiel du potentiel. Ce processus se traduit au fil du temps par une accumulation d'ions à l'anode et une diminution de la concentration de l'électrolyte à la cathode ; le reste de la cellule est quasi-neutre.

a. Solution le long d'une interface plane :

Chazalviel [14] a montré comment apparaissent des charges d'espace lors de la croissance électrochimique sans électrolyte support en supposant qu'on impose une différence de potentiel V_0 aux bornes d'une cellule de géométrie très simple (Figure II.8, cathode en $x=0$, anode en

$x=L$), remplie d'un électrolyte binaire, c'est-à-dire un sel d'un métal dilué dans un solvant, aqueux ou non. On suppose en outre que le métal se dépose uniformément, c'est-à-dire, qu'il ne fait ni dendrites, ni grains, ni filaments, ni aucune rugosité particulière. Il se dépose en préservant l'intégrité de l'électrode : une surface lisse située en $x=0$. Ce cas, un peu idéal, servira à comprendre le phénomène de formation de charges (Figure II.9).

$$\text{Avec : } X_1 = \left[\frac{9 \varepsilon \varepsilon_0 L V_0^2 Z_c Z_a}{16 k T C_0 Z_c + Z_a} \right] \quad (\text{II-4})$$

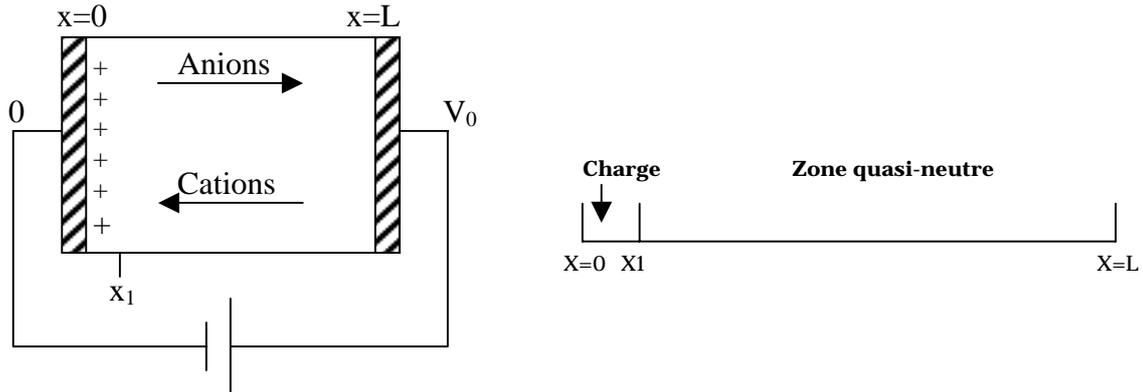


Figure II.8. Schéma de la cellule où les cations immigrent vers la cathode et les anions vers l'anode.

On peut, partant de la situation : concentrations uniformes dans la cellule, potentiel 0 en $x=0$, potentiel V en $x=L$, résoudre pas à pas les équations de transport, pour observer les gradients de concentration. Le résultat d'un tel calcul est représenté sur la figure II.9.

On observe un déplacement des cations vers la cathode, et un déplacement des anions vers l'anode; à l'anode les ions s'accumulent, à la cathode, il y a un appauvrissement de l'électrolyte. Ce faisant, une charge d'espace apparaît du côté de la cathode, charge positive, qui provoque l'apparition d'un champ du côté de la cathode, plus intense que le champ initial.

Ainsi, la différence de potentiel V_0 que l'on a imposée aux bornes de la cellule se répartit d'une façon de plus en plus singulière. A $t = 0$, ce potentiel se répartit linéairement à travers la cellule, dans l'électrolyte, qui est homogène. Plus le temps passe, et plus le potentiel croît au voisinage de la cathode, où la courbure (de potentiel) augmente sous l'effet de la présence de charges. L'électrolyte est de moins en moins homogène.

Peu à peu, le potentiel se retrouve de plus en plus confiné au voisinage de la cathode, dans une zone pauvre en ions, mais néanmoins chargée positivement. A travers l'essentiel de la cellule, la différence de potentiel qu'on observe est de plus en plus faible. L'essentiel du potentiel est confiné près de la cathode. Au bout du compte, il s'établit un équilibre, ou plutôt, un état stationnaire tout à fait singulier : une différence de potentiel pratiquement égale à V_0 est

observée à travers une toute petite zone proche de la cathode, où une charge d'espace importante existe; dans le reste de la cellule, la différence de potentiel est minime.

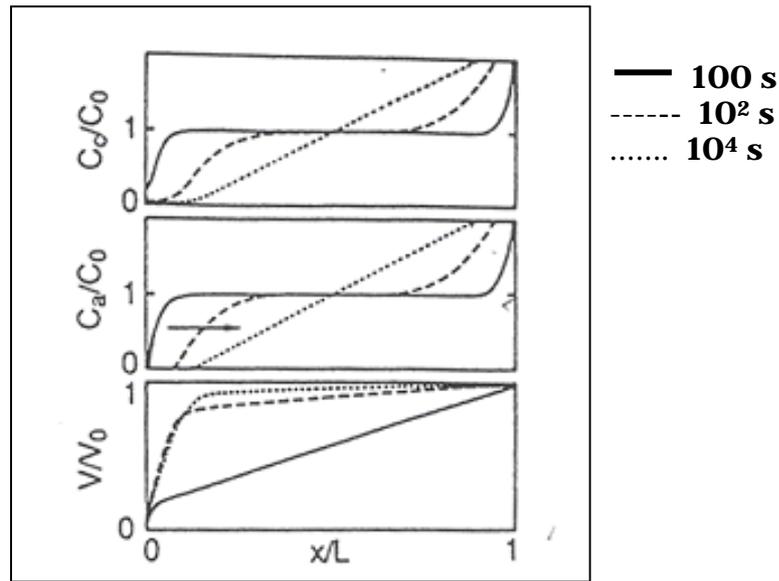


Figure II.9. Evolution des concentrations et du potentiel entre deux électrodes qui ne se déforment pas.

Dans l'état stationnaire, les anions doivent être immobilisés; cela tient à ce que les anions ne participent pas aux processus électrochimiques, ils ne sont ni produits ni absorbés par les électrodes et, bien entendu, ils n'ont aucun moyen de quitter la cellule. Dans l'état stationnaire, ils sont à l'arrêt.

Dans l'essentiel de la cellule, on observe un gradient très faible de potentiel, qu'une décroissance linéaire de concentration permet de contrebalancer. Dans une zone proche de la cathode on retrouve l'essentiel du potentiel appliqué. A cet endroit, il n'y a pas d'anions, donc pas de flux à contrebalancer.

Dans l'état stationnaire, la situation pour les cations est toute autre : les cations arrivent vers la cathode avec un flux qui est la somme du flux de diffusion et du flux de migration. Le flux de diffusion des anions est identique aux flux de migration, mais de signe opposé. Pour les cations, le flux de diffusion et le flux de migration s'ajoutent. La neutralité, à l'extérieur de la zone de charge d'espace est synonyme d'égalité des concentrations en anions et en cations. Le gradient de cations, et le gradient d'anions sont donc identiques dans l'essentiel de la cellule; ils ne sont différents qu'au voisinage de la cathode dans une zone d'épaisseur x_1 . Comme le flux d'anions associé à ce gradient est égal en module et opposé en signe au flux de migration, on obtient pour les cations que le flux de diffusion est égal au flux de diffusion des anions, et donc égal et de même signe que le flux de migration (au terme de mobilité près, qui est différent pour les anions et les cations).

Dans l'état stationnaire, un profil linéaire s'établit, associé à des flux de diffusion et de migration qui s'opposent pour les anions, et qui s'ajoutent pour les cations. Le courant correspondant est faible. Une zone de charge d'espace d'épaisseur x_1 absorbe l'essentiel du potentiel, le champ dans cette zone est très intense. Ce champ intense va exalter les instabilités et mener à la croissance.

b. Solution le long d'une aiguille qui avance :

Il s'agit de l'étude du phénomène de charges d'espace autour d'une aiguille. C'est le modèle le plus proche, à l'heure actuelle, de la croissance dendritique réelle. La nature exacte de l'instabilité qui est responsable de la croissance n'est pas précisée. On suppose simplement qu'une instabilité existe, qui engendre des filaments, ou plutôt, un front de filaments qui envahit, cette fois, la cellule.

Une fois encore, la résolution analytique est complexe, mais se résume ainsi : tandis que le front de branches avance, les anions migrent vers l'anode, et les cations vers les filaments. On se pose la question, en régime stationnaire, de l'évolution de la vitesse de croissance du front. Cette question était restée ouverte depuis le début des études sur la croissance dendritique électrochimique dans le contexte des études de morphogenèse, depuis l'article initial de Matsushita [12] et que le mérite revient à Jean-Noël Chazalviel d'avoir réalisé cette percée. On comprend sans peine l'importance, à la fois pratique et théorique, de la connaissance de la vitesse de croissance des dendrites.

La réponse à la vitesse de croissance du front de filaments est la suivante : le front avance à la vitesse de reflux des anions. Cette assertion a été justifiée de la façon suivante : si le front avançait plus vite que la vitesse de récession des anions, il laisserait des anions entre les filaments, en nombre de plus en plus grand. Si le front de filaments avançait moins vite que les anions, le reflux des anions laisserait entre les anions et le dépôt une zone d'excès de cations de plus en plus grande. Ces deux possibilités semblent contraires à l'intuition, en régime stationnaire, une charge d'espace limitée et constante doit exister. Le système ne doit pas tolérer la formation de charges d'espace arbitrairement grandes. La croissance s'ajuste donc pour que la vitesse de croissance soit identique à la vitesse de reflux des anions.

Ces arguments qualitatifs ont été précisés par une étude quantitative des équations de transport, qui montrent que, en effet, les branches ajustent leur vitesse à la vitesse de reflux des anions. La résolution complète des équations aboutit à mettre en évidence la présence d'une charge d'espace autour des pointes de filaments.

La situation n'est pas identique à celle d'un front plan. Autour d'une aiguille se forme naturellement une zone d'excès de charge dont le profil ne peut être calculé que numériquement.

Dans cette zone de charge d'espace, le champ est très intense. C'est lui qui crée les instabilités responsables de la croissance filamentaire.

Dans ce modèle, le filament n'a pas de structure interne. Ce peut être un paquet de grains, d'aiguilles, ou tout autre chose, le modèle ne le dit pas. Cette incertitude se reflète dans un paramètre libre du modèle, qui est l'intensité exacte de la chute de potentiel à travers la zone de charge d'espace. En effet, si un certain champ, d'une certaine intensité, est supposé nécessaire à la croissance du filament, la valeur exacte de ce champ de surface n'est pas connue. La résolution des équations conduit donc, en avant d'un front de filaments, à la distribution de concentrations et de potentiels représentés sur la figure II.10.

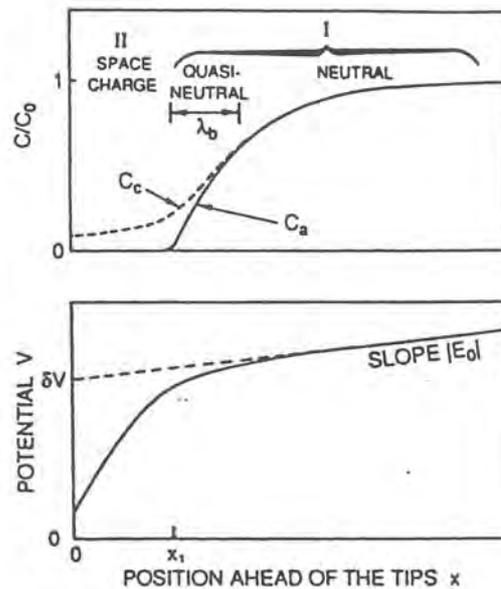


Figure II.10. Distribution de potentiel et de concentrations en avant d'un front uniforme de dendrites.

Une zone d'excès de cations existe près des pointes. Puis apparaît une zone neutre électriquement où se croisent anions et cations. Les anions vont vers l'anode avec une vitesse $\mu_a E$, tandis que les cations avancent vers le dépôt avec une vitesse $\mu_c E$. La vitesse relative est donc $(\mu_a + \mu_c)E$.

Si un front de concentration C avance vers le dépôt avec une vitesse $\mu_c E$, tandis que le dépôt avance, lui, avec la vitesse $\mu_a E$, alors la masse dans le dépôt, par unité de volume du dépôt est $(\mu_a + \mu_c)/\mu_a C$. Cette masse, en particulier, est indépendante de la vitesse de croissance.

Ce résultat montre que le dépôt a une concentration deux fois plus élevée que la concentration dans l'électrolyte. Le terme "concentration" du dépôt, désigne la quantité de métal contenue dans le volume envahi par l'enveloppe du dépôt. Si le dépôt est constitué d'un front de branches dont chacune est de longueur L , la "concentration" du dépôt désigne la masse dans les branches divisée par le volume Lx (section de la cellule).

Or la concentration de l'électrolyte est souvent assez faible, de l'ordre de 0.1 mol.l^{-1} . Cette concentration correspond au millième de la concentration d'un dépôt compact (pour un métal typique, et dans une situation électrochimique ordinaire). Cela signifie que le dépôt est mille fois moins dense que du métal compact. On comprend donc, qualitativement, que le dépôt soit extrêmement lacunaire, poreux, et qu'il y ait de grands vides entre les branches, des vides, approximativement mille fois plus vastes que les branches elles-mêmes. La croissance permet la formation de tels vides car le champ électrique va concentrer les lignes de courant sur les pointes, de façon à ce qu'une pointe donnée reçoive un courant très grand, qui "ratisse" les ions contenus dans une section efficace beaucoup plus grande que la section de la pointe elle-même.

Le modèle explique, dans les grandes lignes, comment se produit la croissance, mais il n'explique pas le détail, comment le système fait-il pour sélectionner la bonne vitesse de croissance. Le modèle ne dit pas quel doit être le faciès des grains, ni comment la physique microscopique "se raccorde" aux équations décrites ci-dessus. Ni même quelle doit être la morphologie globale du dépôt (branches fines très rapprochées, ou bien branches épaisses très éloignées les unes des autres).

En revanche, le modèle fait une prédiction très simple pour la vitesse de croissance : c'est la vitesse de reflux des anions, qui a été testée dans de nombreux sels.

La prédiction concernant la masse globale du dépôt, et donc, indirectement, sa porosité, a été également très largement vérifiée par les expériences pour la croissance des métaux usuels (cuivre, zinc, étain, argent, etc.) [6].

c. Solution le long d'une ligne de grains qui avancent :

Le but ici sera de décrire plus précisément les types d'instabilités qui peuvent se produire à l'interface. Nous avons dit que la présence d'un champ intense favorise la croissance d'instabilités, mais nous n'avons pas explicité la nature de ces instabilités. Néanmoins, on sait qu'en électrochimie, la croissance se fait en général par un mécanisme de nucléation-croissance. Le type de nucléation, bi ou tri-dimensionnelle dépend des systèmes. Un aperçu des différents types de dépôts qui existent montre que différents types de nucléation sont nécessaires. Entre les aiguilles mono-cristallines d'étain et les amas de grains plus ou moins sphériques de cuivre ou de lithium (dans certains cas) les mécanismes de nucléation n'ont rien de comparable.

Fleury a exploité [6] les équations de transport pour essayer de comprendre le type de couplage entre le transport, et les effets de surface, dans une situation idéalisée. Il a supposé qu'un champ superficiel critique E^* suffit à la nucléation. Il suppose que, lorsque le champ atteint une valeur E^* au voisinage de l'électrode, un nouveau germe tri-dimensionnel apparaît.

Des modèles (imparfaits) existent pour rendre compte de cette nucléation au niveau microscopique. On couple le transport à l'extérieur du dépôt aux mécanismes superficiels de la façon suivante : on suppose que les filaments dont il a été question jusqu'ici sont constitués de grains croissant dans la suite les uns des autres; ces grains sont supposés avoir une dynamique de croissance non-linéaire, qui rend compte du fait que pour un flux donné de matière sur ces grains, la croissance radiale du grain diminue avec la taille du grain au fur et à mesure que sa surface s'accroît (par un simple effet d'augmentation de la surface, et donc de diminution du flux par unité de surface).

La situation à modéliser est représentée sur la figure II.11. L'idée est la suivante : tant que le grain est petit, il va croître assez vite, cette croissance rapide va envahir la zone de charge d'espace, et réduire l'intensité du champ de surface, de sorte que la nucléation sera inhibée en surface. Progressivement, le grain grandissant, la vitesse radiale sera de plus en plus petite, et l'on se rapprochera de la situation décrite plus haut où l'électrode ne se déforme pas. Dans cette situation, on sait qu'une charge d'espace et un champ intense doivent apparaître. Ainsi, peu à peu, un champ de plus en plus intense va se former, jusqu'au moment où un nouveau grain va nucléer.

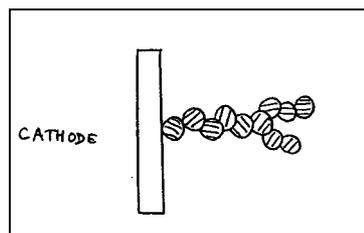


Figure II.11. Le dépôt avance par nucléation-croissance

On le voit, si on invoque un champ seuil de nucléation, et une dynamique non-linéaire de croissance des grains, on peut coupler simplement la croissance des grains et le transport à l'extérieur, et produire des oscillations, c'est-à-dire, des irrégularités. Fleury a montré que la résolution de ce modèle est possible dans certains cas, et numériquement. La figure II.12 représente la résolution de la nucléation et croissance de grains dans le cadre du modèle de Chazalviel, avec un champ seuil E^* , et une vitesse de croissance des grains en $1/R^2$ supposée simuler la croissance d'un petit grain sphérique.

On observe très clairement l'effet décrit qualitativement aux lignes précédentes. Le dépôt croît vers l'avant de façon oscillante. Dans les phases de croissance rapides, le champ s'écroule, et la nucléation est inhibée. Puis, la croissance ralentit, ce qui permet aux anions de s'éloigner, et de faire réapparaître la charge d'espace. Cette charge d'espace est associée au champ décrit précédemment, et finit par provoquer la nucléation d'un nouveau grain. Cette oscillation engendre des grains d'une certaine taille à une certaine fréquence.

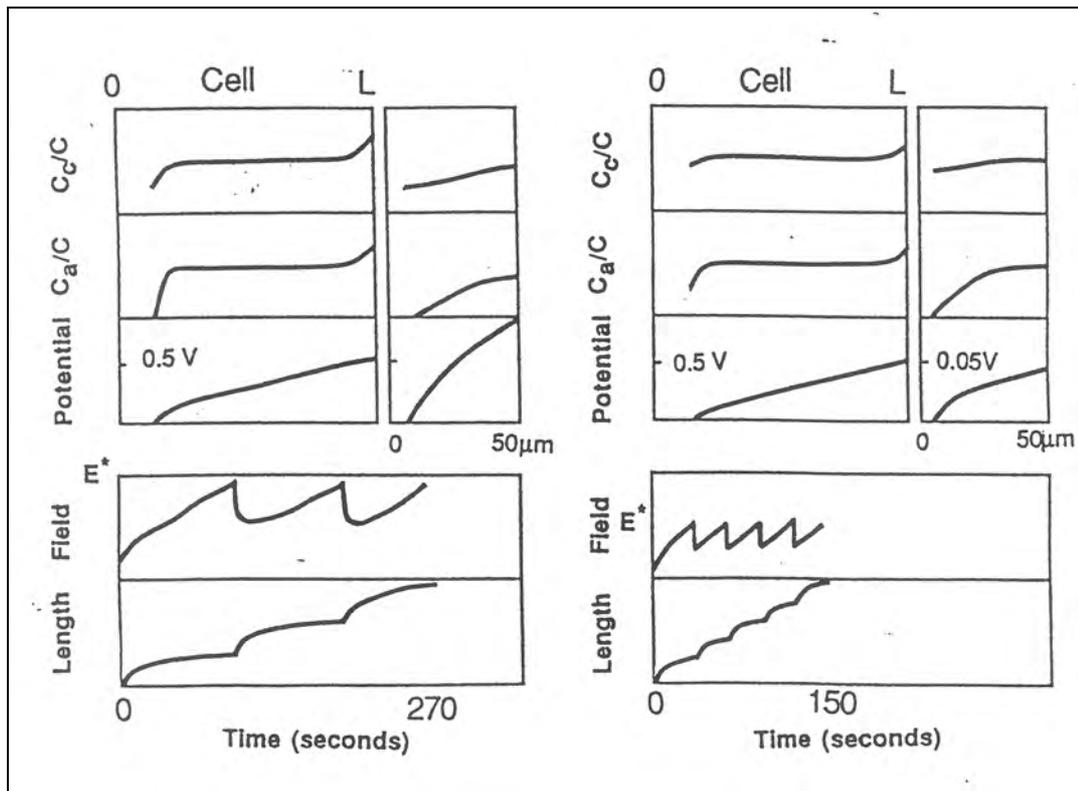


Figure II.12. Croissance oscillante obtenue pour un dépôt qui croît par nucléation-croissance.

En revanche, on peut montrer simplement que pour des champs seuils plus faibles, ou pour des courants plus grands, la fréquence de nucléation est plus élevée, ce qui est raisonnable. On peut observer que la taille R et la période T de nucléation sont uniquement reliées au champ seuil E^* et au courant circulant dans le grain. Il faut résoudre l'ensemble des équations de transport pour obtenir leurs valeurs. Comme le dépôt, globalement, avance à la vitesse de récession des anions, la période de nucléation et la taille des grains doivent satisfaire, dans la zone active, $R/T = \mu_a E$. Ceci impose une relation entre R et T , donc une relation entre E^* et le courant dans un grain donné. Comme E^* est fixé par la physico-chimie de la surface, on voit que la vitesse de croissance de l'ensemble du dépôt impose la valeur du courant dans les grains individuels.

Or le courant total étant connu, fixer la valeur des courants par grain revient à fixer le nombre de grains. La seule donnée de C , de $\mu_a E$ et de E^* fixe le nombre de grains, leur taille et leur période de nucléation.

Ce modèle simple rend compte de la formation de grains, à petite échelle, si l'on admet une cinétique de type nucléation-croissance 3D. Il permet de calculer la taille des grains, en principe, si l'on connaît les paramètres physico-chimiques de nucléation. Ainsi, pour un courant par grain donné, si le seuil de nucléation tri-dimensionnelle est plus bas, on forme des grains plus petits, à une fréquence plus élevée (de sorte que la vitesse de croissance soit préservée). De façon

analogue, à seuil de nucléation égal, si l'on impose un courant plus grand, on forme des grains plus petits, à fréquence plus élevée.

II.3. Techniques d'analyses expérimentales

L'observation *in situ* des dépôts obtenus par électrodéposition, au cours de la croissance est assurée par un microscope optique en mode transmission. Ces dépôts sont ensuite étudiés par microscopies électroniques à balayage et à force atomique afin d'analyser leurs morphologies. L'investigation de l'état structural des échantillons a été effectuée par diffraction des rayons X en incidence rasante. Les dépôts sont ensuite oxydés dans une cellule adaptée pour ce procédé. Ces différentes techniques nous ont permis d'examiner les phases présentes sur les dépôts et aussi de déterminer leur état d'oxydation. La caractérisation électrique des dépôts sous atmosphère de molécules réductrices de gaz est réalisée dans la cellule d'oxydation.

II.3.1. Microscopie électronique à balayage

Dans le cadre de notre étude, le microscope électronique à balayage (MEB) [18-20] est utilisé pour observer les dépôts réalisés par électrodéposition avant et après oxydation. Il nous fournit une information sur la qualité de nos dépôts et la taille des grains. Toutefois, compte tenu de la taille de ces derniers (quelques nanomètres), l'observation est à la limite de la résolution de l'appareil (en électron secondaire de l'ordre de 3,5 nm).

II.3.1.1. Principe

Le principe du MEB repose sur la nature électronique de son faisceau. C'est un faisceau électronique émis par un filament de tungstène soumis à une haute tension. Ce faisceau est par la suite accéléré puis focalisé sur la partie à analyser d'un échantillon par différentes lentilles électromagnétiques (figure II.13).

L'interaction entre le faisceau incident (200 à 300 kV) et le matériau étudié provoque un certain nombre de phénomènes dont la formation d'électrons secondaires et rétrodiffusés et l'émission de photons X. Chacun de ces éléments présente des caractéristiques liées aux propriétés chimiques du matériau et au relief du matériau. Le volume maximum d'interaction est d'environ $1 \mu\text{m}^3$.

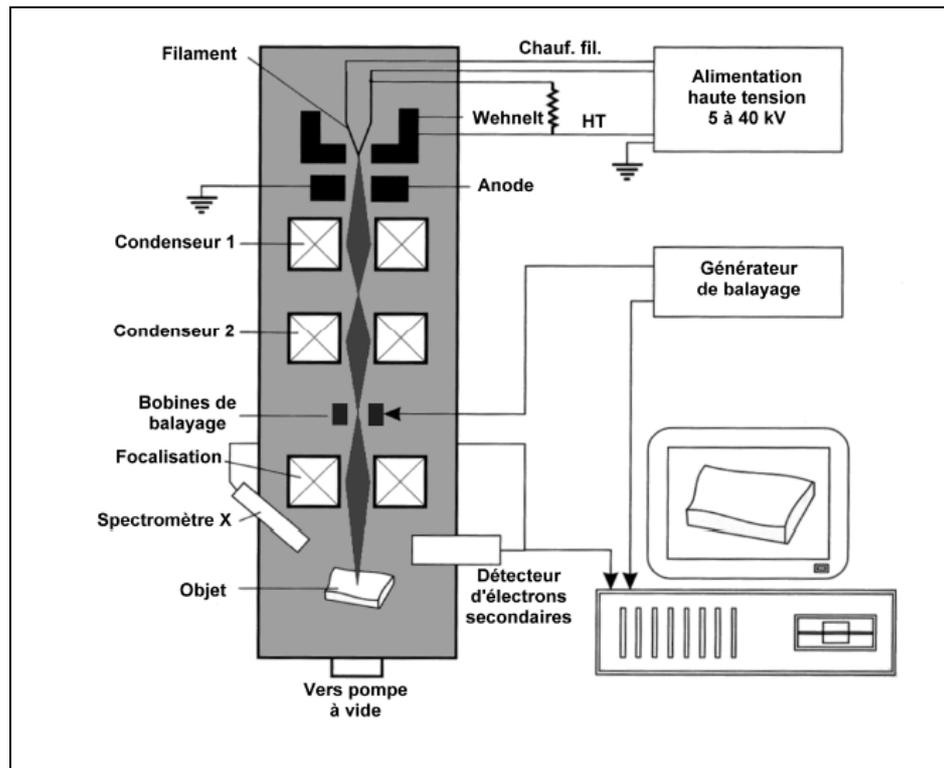


Figure II.13. Principe du microscope électronique à balayage [21].

Le faisceau est associé à un générateur de balayage. Des détecteurs d'électrons (rétrodiffusé et secondaire) et un système de visualisation permettent l'observation en temps réel de la surface de l'échantillon.

II.3.1.2. Description de l'appareillage

Le microscope électronique à balayage (photo II.2) utilisé est un système LEO 430VP. Ce système comporte :

- Une chambre (300 mm de profondeur, 265 mm de largeur et 190 mm de hauteur) équipée d'une platine "porte échantillon" à 5 degrés de liberté (X = 100 mm, Y = 120 mm, Z = 35 mm, rotation de 360° et inclinaison 0 à 90°),
- Un canon à électrons et un accélérateur d'électrons (200 V à 30 kV) maintenus sous un vide secondaire de l'ordre de 4×10^{-3} Pa, quelque soit le mode utilisé (pression variable VP ou normal HV),
- Un détecteur d'électrons secondaires réglable en continu de -280 V à +400V permettant l'étude de la topographie du matériau à haute résolution,
- Un détecteur d'électrons rétrodiffusés,
- Un détecteur pour la microanalyse par spectroscopie (EDS) ISIS 300 permettant la détection des éléments à partir du béryllium,
- Un dispositif de visualisation *in situ* constitué de deux moniteurs.

Le microscope utilise un programme (Léo V3.01) pour la visualisation des échantillons pour les modes, normal et pression variable d'une part et imagerie par détection d'électrons secondaires et rétrodiffusés d'autre part.



Photo II.2. Microscope Electronique à Balayage.

II.3.1.3. La pression variable : le mode VP

Le microscope disponible au LESI possède un mode pression variable (VP). Ce système permet d'effectuer l'observation d'échantillon non-conducteurs sans préparation particulière ("flash" d'or sur la surface). Son principe permet ainsi de faire une observation des échantillons après oxydation (ZnO) et ainsi un contrôle des dépôts oxydés avant les mesures électriques.

En mode VP, la colonne reste sous vide secondaire alors que dans l'enceinte la pression est ajustée entre 1 et 400 Pa. L'étanchéité entre la colonne et la chambre est assurée par un diaphragme (fixe aperture) placé à la sortie de la colonne. Dans ce mode l'imagerie est assurée par le détecteur d'électrons rétrodiffusés équipé d'un appareillage permettant l'observation du relief de l'échantillon.

II.3.2. Microscopie à Force Atomique

L'étude en microscopie à force atomique ("Atomic Force Microscopy" : AFM) [22, 23] a été effectuée au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (LPMC) d'Orléans. Cette technique très adaptée à la caractérisation de la surface des matériaux, permet d'obtenir une information quantitative des morphologies locales telle que l'épaisseur, et sous certaines

conditions de déterminer la taille des grains. Des mesures électriques à l'échelle du grain ont été également effectuées à partir de cette technique d'observation. Ces expériences ont mené d'une part à la détermination de largeur de la bande interdite (gap), et d'autre part à observer les phénomènes de chimisorption à l'échelle des grains.

II.3.2.1.Principe

Le principe de l'AFM utilisé repose sur la mesure de la force qu'exerce une pointe placée à l'extrémité d'un microlevier (cantilever) sur un échantillon au cours d'un balayage à sa surface. Un faisceau laser illumine le microlevier avant d'être réfléchi sur une photodiode. Ce détecteur mesure alors la déflexion du microlevier (figure II.14).

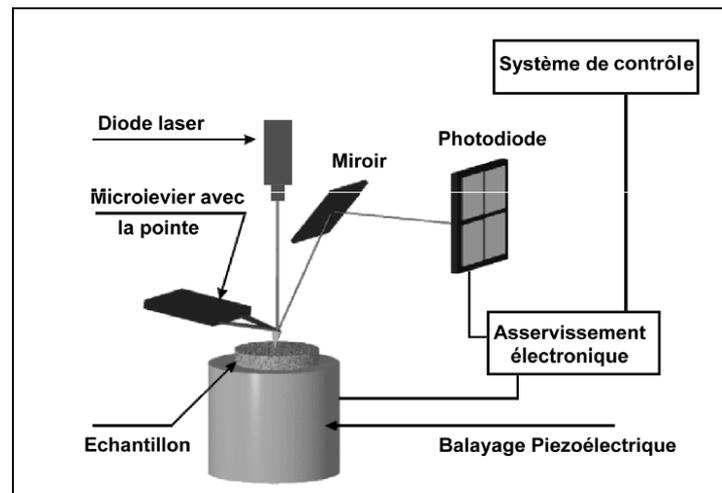


Figure II.14. Schémas de principe d'un AFM [21].

Il existe plusieurs mode d'utilisation de l'AFM :

- en mode contact, l'interaction entre la pointe et la surface de l'échantillon induit une force atomique qui crée une déflexion du microlevier. Cette force peut être mesurée optiquement avec une grande sensibilité.
- le mode non-contact : c'est la force de répulsion liée à la loi de Van der Waals qui fournit le signal de mesure.
- en mode résonnant, la pointe est située à une dizaine de nanomètres de la surface de l'échantillon et le microlevier est excité mécaniquement par une force oscillante d'amplitude F_0 et de pulsation ω .

Ce sont ces deux derniers modes qui ont été utilisés lors de cette étude.

Lorsqu'une surface est balayée, les atomes en bout de pointe et les atomes à la surface de l'échantillon interagissent par apparition de micro répulsion. Cette force de répulsion (capillaires, électrostatiques, Van der Waals, frictions...) qui respecte parfaitement la topographie de l'échantillon est proportionnelle à la déflexion du microlevier. Les images de la surfaces sont

ainsi obtenues par des déplacements horizontaux et verticaux de la pointe par rapport à l'échantillon.

En mode sans contact, les images d'AFM sont obtenues par la détection de la déflexion du microlevier de raideur fixe en tout point au cours du balayage surfacique.

II.3.2.2.Appareillage

Le microscope est un système "AFM Molecular Imaging pico SPM" utilisant le mode sans contact pour uniquement la topographie en qualité, et le mode contact pour effectuer à la fois la topographie des échantillons étudiés et des mesures électriques (conductivité à sa surface, gap) de l'échantillon. La pointe utilisée dans les deux modes correspond au SiN₄ ayant pour longueur 225 µm, une fréquence de 75 KHz, une constante de raideur k de l'ordre de 2.8 N/nm et de rayon de courbure inférieur à 25 nm. Cette pointe qui est revêtue d'une couche mince de platine conductrice pour le mode contact est ensuite montée sur une petite céramique piézoélectrique (figure II.14). Ce dispositif placé sous le microscope est réglé de façon à optimiser la détection de la déflexion de la pointe durant les analyses de surface. Après avoir placé l'échantillon sur la platine, une remontée mécanique, contrôlée par l'automatisme du microscope (logiciel Pico scan version 4.9), permet le contact avec la surface de l'échantillon à quelques distances interatomiques de la pointe. La vitesse de balayage est comprise entre 20 et 100 nm/s.

II.3.3.Diffraction des rayons X en incidence rasante

La diffraction des rayons X a été effectuée au Laboratoire d'Electronique signaux et Image(LESI) de l'Institut PRISME-LESI de Chartres (France). Cette technique d'analyse non destructrice est très bien connue pour la caractérisation structurale des matériaux. Cependant, elle demeure mal adaptée aux couches minces, du fait de la forte pénétration des rayons X dans la matière (entre 10 à 100 µm selon le matériau utilisé). Dans ce cas, il convient donc de séparer les contributions de la couche de celles des substrats, en limitant la pénétration des rayons X dans la matière par une diminution de l'angle incident du faisceau de rayons X sur la surface à quelques degrés. Les épaisseurs sondées passent alors de quelques µm à quelques dizaines d'Å. Ainsi, en modifiant l'angle d'incidence, on obtient une sonde en profondeur. Vu l'épaisseur des dépôts d'or et de zinc réalisés dans ce travail, c'est ce mode nommée "diffraction des rayons X en incidence rasante" (GIXD = Grazing Incidence X-ray Diffraction) [24] qui paraissait le mieux adapté et qui a donc été mis en œuvre.

II.3.3.1. Diffraction de rayons X

L'interaction des rayons X avec la matière permet dans la gamme d'énergie et de longueur d'onde des photons X, la mise en évidence de certaines propriétés structurales de l'échelle atomique à l'échelle macroscopique. Ainsi, comme l'énergie des photons X est comparable à l'énergie de liaison des électrons des couches internes de l'atome, il devient possible grâce à l'effet photoélectrique de remonter à la nature des atomes du matériau sondé et donc à sa composition. Mais ce qui paraît encore plus intéressant, c'est que la longueur d'onde des rayons X est du même ordre de grandeur que les distances inter-atomiques dans les solides. En effet, nous savons que les électrons diffusent très efficacement les rayons X, et que le facteur de diffusion de l'atome dépend du nombre d'électrons. Il en résulte que si l'on considère un matériau avec une répartition périodique des atomes (cristal), les ondes électromagnétiques diffusées par les atomes (diffusion élastique de Thomson) peuvent interférer entre-elles. Ainsi, dans certaines conditions géométriques et physiques [25] dites de diffraction résumée par la loi de Bragg, un plan cristallin du réseau (famille de plans (hkl) de distance interréticulaire d_{hkl}) diffracte dans la direction 2θ par rapport au faisceau X incident selon :

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{II-5})$$

où n l'ordre de la diffraction, λ la longueur d'onde du faisceau.

Plusieurs facteurs déterminent les intensités diffractées dus à la réflexion des plans réticulaires, si l'on considère le balayage d'un faisceau monochromatique sur le cristal (matériau cristallin)[26]. Cependant nous pouvons constater que l'évolution de ces intensités permet de remonter à l'analyse quantitative d'une part, de la composition structurale (phases cristallines, défauts ...) de l'échantillon et d'autre part, de sa texture cristallographique (orientation préférentielle, taille de grains ...)[27].

Des spectres de diffraction peuvent ainsi être déduits à partir du balayage du détecteur des rayons X diffusés. Si l'on considère que l'appareil utilisé est sans défaut, la forme de pics de diffraction observée sur ces spectres résulte à la fois de la taille finie des domaines cohérents de diffraction [26] et des distorsions des mailles (microdéformations) de l'échantillon.

L'identification des phases présentes sur l'échantillon à partir de la position des pics de diffraction s'effectue à l'aide des fichiers JCPDS ou par calculs *ab-initio* qui donnent les intensités des pics par rapport aux positions angulaires des plans (hkl) issues de matériaux de structure idéale. Si l'échantillon présente des défauts (lacunes, interstitiels...), des déplacements légers de la position des angles (2θ) dus à une modification des distances interréticulaires (variation de paramètre de maille) sont observés. La détermination de cette variation permet

éventuellement de déterminer également les contraintes résiduelles présentes sur l'échantillon lorsqu'il est massif [26].

Dans le cas des matériaux topologiquement désordonnés comme l'amorphe, aucun plan cristallin n'est diffracté. Seul, un signal dû à un ordre à courte distance (fonction de distribution des distances) est détecté (cas d'un substrat de verre amorphe). Sa contribution est aisément identifiable par des contributions d'intensité très larges.

II.3.3.2. L'incidence rasante : application à l'investigation de nos nanostructures

Comme nous l'avons précédemment décrit, la diffraction de rayons X classique admet une grande profondeur de la pénétration dans la matière. Dans le cadre de notre étude, cette technique classique a été tout d'abord testée. Les spectres de diffraction obtenus n'apportaient aucune information du fait que seules les contributions des 100 nm d'or sur le substrat étaient observées : la méthode GIXD a été choisie compte tenu de l'épaisseur de nos dépôts.

Les figures II.15(a et b) présentent les schémas de diffraction d'un solide cristallin. L'existence d'un rapport entre l'angle incident du faisceau α et la profondeur de pénétration Z dans le matériau sondé y est mise en évidence d'une part, et l'angle diffracté en fonction de α d'autre part.

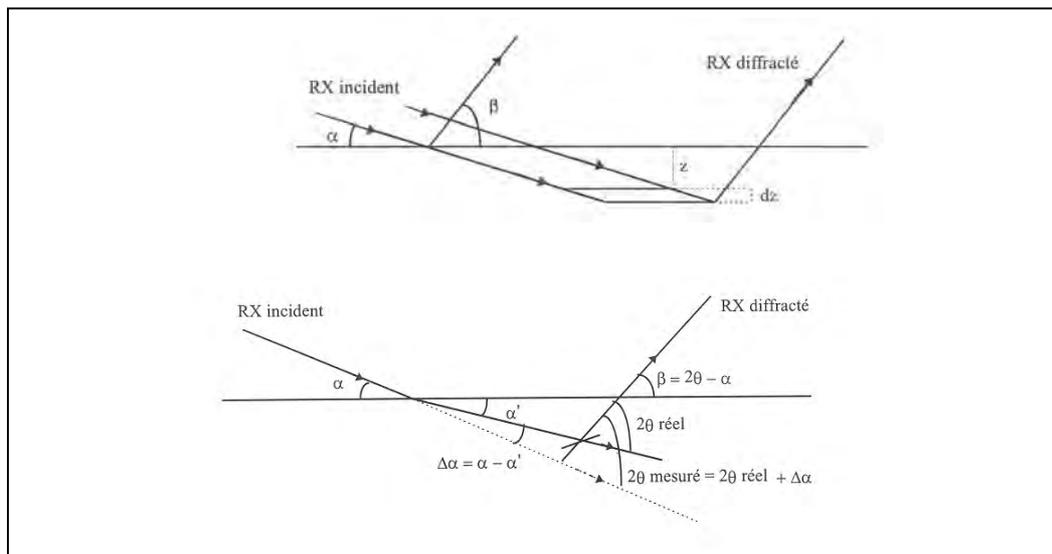


Figure II.15. Modélisations d'une interaction de rayons X et matière :
 (a) en fonction de Z
 (b) en fonction de β , 2θ et α .

Du fait de la valeur de l'indice de réfraction des rayons X (légèrement inférieure à 1), il existe une valeur de l'angle d'incidence, dit "critique", pour lequel il se produit un changement de réaction du matériau vis-à-vis de l'onde.

Lorsque l'angle d'attaque α est supérieur à α_c , l'onde devient faiblement réfléchi et l'intensité de l'onde transmise (très peu déviée) subit une atténuation dans le matériau qui dépend du coefficient d'absorption et augmente régulièrement jusqu'à l'incidence normale.

La fonction d'absorption d'une onde transmise puis diffusée par le matériau dans une direction 2θ s'écrit de deux façons différentes suivant l'angle d'incidence :

$$\tau_o(\alpha) = \mu \left(\frac{1}{\sin\alpha} + \frac{1}{\sin\beta} \right) \quad \text{pour une incidence oblique} \quad (\text{II-6})$$

$$\tau_f(\alpha) = \frac{4\pi\mu}{\lambda} + \frac{\mu}{\sin\beta} \quad \text{pour une incidence faible} \quad (\text{II-7})$$

avec

$$B = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \{[(\alpha^2 - \alpha_c^2)^2 + 4\beta_a^2]^{1/2} [\alpha^2 - \alpha_c^2]\}^{1/2} \quad (\text{II-8})$$

et β_a la partie imaginaire de l'indice,

où μ est un coefficient linéaire d'absorption et $\beta = 2\theta - \alpha$ l'angle de sortie du faisceau et 2θ l'angle mesuré .

Meneau [26] a montré d'une part que la profondeur de pénétration $Z_{1/e}$ qui correspond conventionnellement à une atténuation de $1/e$ de l'intensité transmise, est indépendante du terme $\mu/\sin\beta$ (négligeable compte tenu du trajet très faible suivi par l'onde dans la matière après sa diffusion). La profondeur d'analyse dépend donc que:

$$Z_{1/e}(\alpha) = \frac{1}{[\tau(\alpha)]} \quad (\text{II-9})$$

L'angle d'incidence nous permet ainsi d'avoir une profondeur de pénétration de l'ordre de 90 nm à une incidence α de 1° permettant ainsi l'étude de nos dépôts (Zn-Au) sur toute leur épaisseur. Dans ce cas, le rapport du signal de la surface de l'échantillon sur le volume du bruit (signal du substrat) est amélioré d'un facteur 100 malgré une légère diminution de la résolution angulaire du signal diffusé.

Aucune préparation n'est nécessaire à l'analyse de nos dépôts. Cependant, il est fondamental de régler efficacement le positionnement des échantillons sur le "porte échantillon" de façon à avoir un rapport efficace d'intensité diffractée. Les réglages se font suivant une même procédure assurant une bonne étude comparative sur tous les échantillons.

II.3.3.3. Paramètres et Montage expérimental

Le montage utilisé est composé d'un diffractomètre horizontal 4 cercles de PHILIPS équipé d'un berceau d'Euler au centre duquel est placé le "porte échantillon". Afin d'ajuster la

position du dépôt par rapport au faisceau, les couches minces à analyser sont donc montées sur ce berceau d'Euler avec quatre degrés de liberté; les angles de rotations φ (0 à 360°), ψ (5° à 100°) et Ω variant de 0 à 90° et l'axe Z normal à la surface [28].

Le diffractomètre utilisé est équipé d'une source Cu- K_{α} avec une longueur d'onde $\lambda=0.15418$ nm. Le tableau ci-après donne les caractéristiques de l'anticathode de cuivre.

Radiations	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	K_{β}
Longueur d'onde (nm)	0,154051	0,154330	0,139217
Intensité relative I/I($K_{\alpha 1}$)	1	0,5	0,2

Tableau II.2. Caractéristiques de l'anticathode de cuivre [26].

Le dispositif expérimental repose principalement sur l'appareillage classique avec cependant deux types de configuration : celle de la convergence classique Bragg-Brentano [29] et celle l'incidence rasante caractérisée par un faisceau ayant un parcours quasi-parallèle "source-échantillon-détecteur". De ce fait, le faisceau suit le chemin (figure II.16):

- Une optique primaire, solidaire avec la source de rayons X (TRX), composée d'un ensemble de fentes de Soller (FS1), de fentes (F, F1) et de masques (M) pour limiter la divergence du faisceau et permettre la dimension verticale du faisceau.
- L'échantillon fixé sur le berceau d'Euler (G) où une grande partie de l'intensité du faisceau est réfractée.
- Une optique secondaire, solidaire au détecteur de rayons X, comprenant également un monochromateur des fentes de Soller (FS2) et d'une fente (F2) pour recueillir un maximum d'intensité du faisceau réfractée. La fente du collimateur est limitée à 0,03° afin de limiter la divergence du faisceau incident.

Le spectre de diffraction est obtenu par la détection du rayonnement diffracté à travers un détecteur qui effectue un balayage d'angle 2θ (entre 15 et 70°) donnant ainsi l'intensité de la plupart des plans cristallins diffractants du dépôt. Afin de diminuer les fluctuations (bruit) du signal, la vitesse de rotation du détecteur est faible entre 0,8 et 2,5°/heure.

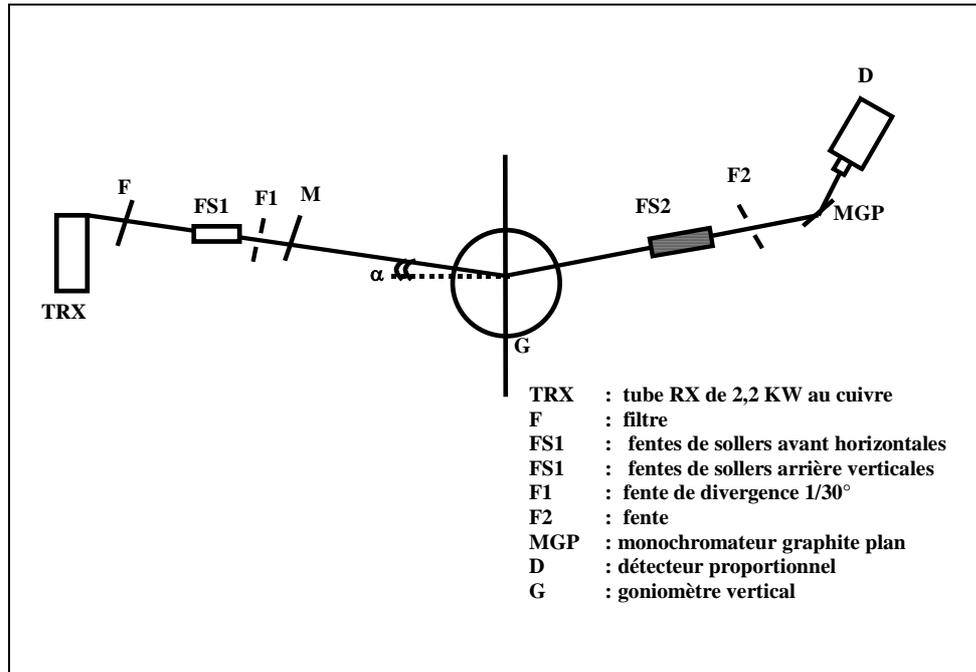


Figure II.16. Dispositif expérimental de la diffraction de rayons X en incidence rasante[30].

II.3.4. La spectroscopie UV-visible

Les propriétés optiques de la couche mince polycristalline de ZnO ont été caractérisées par des spectres de transmittance mesurés à température ambiante en utilisant un spectrophotomètre de balayage (Jasco-V-530 UV/vis) dans la gamme de longueurs d'ondes de 300 à 900 nm. Cet appareil est équipé d'un enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure II.17. Une glissière du substrat de flash d'or/verre a été placée dans le chemin optique de référence pour compenser l'intensité de la lumière. La méthode de l'enveloppe de Swanepoel [31] a été utilisée pour évaluer le coefficient d'absorption α du spectre de transmittance. L'énergie de la bande interdite de la couche mince cristalline de ZnO était déterminée à partir du coefficient d'absorption α .

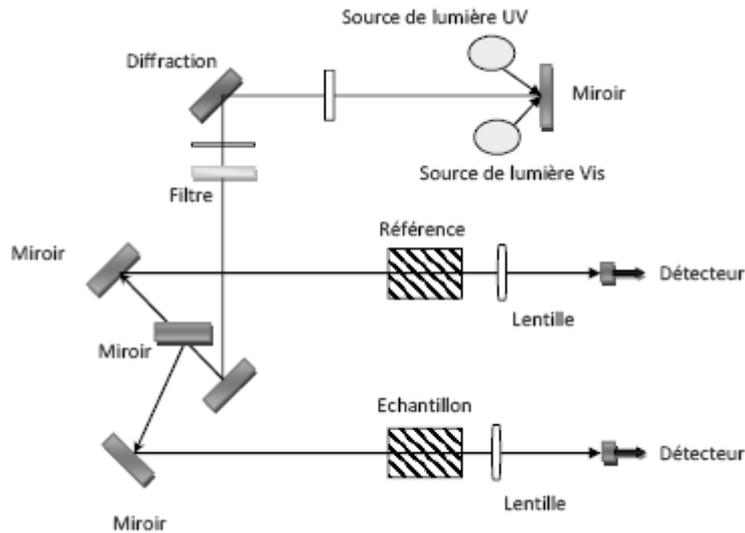


figure II.17. Principe de la spectroscopie UV-visible.

II.4. La méthode de conductance et DLTS pour l'analyse des niveaux pièges :

Afin de pouvoir extraire les paramètres des niveaux pièges plusieurs méthodes de caractérisation ont été employées, parmi ces techniques la méthode de la conductance et la technique de DLTS.

II.4.1. Méthode de la conductance

Nous entendons par capacité haute fréquence la capacité mesurée à une fréquence telle que les porteurs majoritaires suivent les variations du signal de mesure mais pas les états d'interface. De même, nous appellerons capacité basse fréquence la capacité mesurée à une fréquence suffisamment basse pour que les porteurs minoritaires de la couche d'inversion et les états d'interface les plus lents répondent sans retard au signal alternatif de mesure.

Lorsque l'on mesure la caractéristique capacité-tension d'une structure MIS, on observe une dispersion de la mesure avec la fréquence du signal de modulation $V(t)$. Ceci montre que la structure MIS est le siège de phénomènes dissipatifs, et ne peut être assimilée à un condensateur parfait. On est amené à associer à la capacité C , une conductance G (figure II.18-a).

L'admittance complexe de la structure MIS s'écrit :

$$Y(V) = G(V) + j\omega C(V) \quad (\text{II-10})$$

l'existence d'une densité d'états d'interface N_{ss} est représentée par une capacité associée $C_{ss} = qN_{ss}$ traduisant le stockage des charges à l'interface entre l'isolant et le semiconducteur, et une résistance R_{ss} rendant compte du processus dissipatif (figure II.18-b). L'admittance complexe associée à ces sites sera notée :

$$Y_{ss} = G_{ss} + j\omega C_{ss} \quad (II-11)$$

On parle aussi sur la conductance parallèle G_p (figure II.18-c).

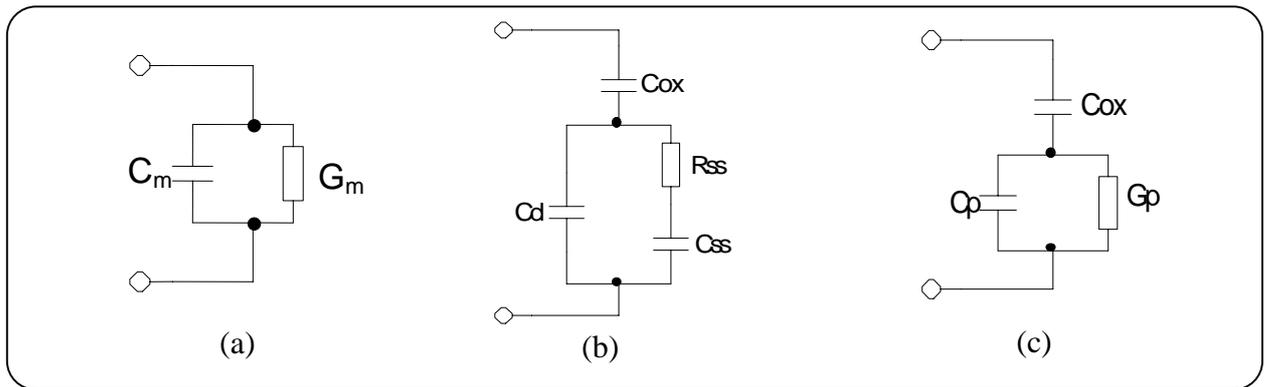


Figure II.18. les différents schémas électriques équivalent d'une structure MIS :

- a- Capacité et conductance mesurées
- b- Un niveau discret d'états d'interface [32-34].
- c- Circuit parallèle [35, 36]

II.4.2. La spectroscopie de transitoire de capacité DLTS :

La spectroscopie de transitoire de capacité DLTS «Deep Level Transient Spectroscopy » permet d'étudier l'évolution de la vitesse d'émission des électrons en d'un centre profond en fonction de la température, l'étude de $n = f(T)$ nous permet de calculer la section efficace de capture σ_n et l'énergie d'activation ΔE du centre profond.

la spectroscopie DLTS Elle est basée sur Les transitoires de capacité, liée aux niveaux profonds. Plusieurs versions de la méthode originale ont été ensuite développée [37, 38].

Le principe de la méthode DLTS consiste dans l'analyse de l'émission et de la capture des pièges associés aux variations de la capacité d'une jonction p-n ou d'une diode Schottky. Cela est réalisé par un remplissage et vidage répétitif des pièges, à l'aide des tensions de polarisation positives et/ou négatives appliquées à l'échantillon. Une illustration de ce phénomène est faite dans la figure II.19 pour le cas d'une diode Schottky et d'un piège à électron.

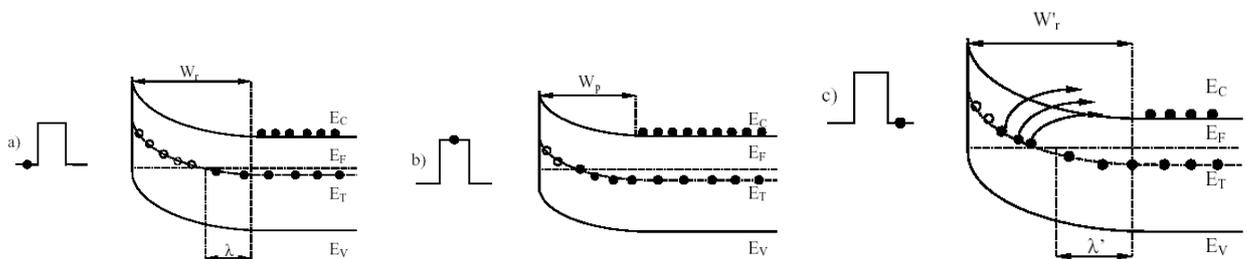


Figure II.19. Diode Schottky (a) polarisée en inverse V_r , (b) pendant le pulse V_p , (c) après le pulse V_r .

Sous polarisation inverse, les pièges qui se trouvent dans la zone de charge d'espace (ZCE) au dessus du niveau de Fermi sont vides. La courbure des bandes varie selon la tension appliquée, donc l'état de charge d'un piège va dépendre de la polarisation et la capacité de la ZCE

sera affectée. Pendant le pulse de remplissage la ZCE diminue et les pièges qui se trouvent en dessous du niveau Fermi peuvent se remplir. En revenant sous polarisation inverse, les pièges émettent les électrons capturés avec une constante de temps caractéristique, d'où l'apparition d'un transitoire sur l'étendue de la ZCE et donc, de la capacité de la diode. Cette capacité peut s'écrire:

$$C = \frac{\epsilon S}{w} \Rightarrow \frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta w}{w} \quad (\text{II-12})$$

Où ϵ est la permittivité diélectrique du matériau, S est la surface de l'échantillon et w l'extension de la zone de charge d'espace. Si on considère un matériau dopé n dans lequel on a des défauts profonds de type donneur en concentration N_T supposée uniforme, w peut s'écrire [39]:

$$w = \sqrt{\frac{2\epsilon}{q(N_d + N_T^+)} \left(V_{bi} - V_r - \frac{kT}{q} \right)} \quad (\text{II-13})$$

Où N_d est le dopage, N_T^+ concentration des défauts profonds ionisés, V_{bi} le potentiel intrinsèque et V_r la tension appliquée. Après le pulse de remplissage, V_p , N_T^+ est plus faible qu'à V_r donc w est plus grand. La variation temporelle de la concentration des pièges ionisés N_T^+ a une forme exponentielle, donc la capacité va suivre la même évolution:

$$\Delta C(t) \cong C_0 \frac{N_T}{2N_d} (1 - \exp(-e_{nt})) \quad (\text{II-14})$$

Le transitoire de capacité obtenue a une amplitude proportionnelle à N_T (la concentration du défaut) et est exponentiel avec pour constant de temps en $(1/e_n)$. Donc, à partir de l'amplitude du transitoire, sous certaines conditions ($N_T \ll N_d$) on peut déduire la concentration des pièges (pour $t \rightarrow \infty$). Pour déterminer les autres paramètres du piège (ΔE et σ_n) il faut trouver une méthode simple qui permet de mesurer le taux d'émission en fonction de la température. A partir de plusieurs couples (e_{n_max} , T_{max}) on peut tracer un diagramme d'Arrhenius $T^2/e_n = f(1000/T)$; la pente de la droite nous permet d'extraire ΔE et l'intersection à l'origine nous donne σ_n .

L'énergie d'activation ΔE déterminée par la méthode mentionnée ci-dessus suppose qu'il n'y a pas d'effets d'émission assistés par le champ électrique. En pratique les mesures sont effectuées sur des diodes Schottky ou sur des jonctions p-n et les tensions appliquées peuvent perturber les émissions thermiques. Cet effet, connu sous le nom de "effet Poole-Frenkel" diminue l'énergie d'activation, et les vitesses d'émission en augmentent [40].

II.5. Montage expérimental pour les mesures des performances du capteur

Les mesures préliminaires de conductance de nos capteurs ont été réalisées au laboratoire LESI. Ces mesures nous a permis de valider les capteurs en déterminant leurs variations de

conductances sous l'effet de molécules de gaz réductrices. Le principe du capteur est basé sur la modélisation électrique des grains de ZnO. Cette modélisation décrit les joints de grains d'un semiconducteur de type n comme des résistances qui, sous l'effet de certains gaz, présentent une variation. Cette variation est principalement due à la libération des électrons transférés dans la bande de conduction. Elle peut être déterminée en mesurant en continu la valeur de la résistance R ou la conductance G entre deux points de la couche sensible.

La détermination de la résistance des capteurs est effectuée grâce à la mesure de la tension U aux bornes d'une résistance r connue montée en série avec l'échantillon de résistance R (figure II.20). La mesure de la résistance R est alors déterminée à partir de cette tension selon :

$$R = \frac{1}{G} = \frac{r(E-U)}{U} \quad (\text{II-15})$$

Où : $E = (R + r)i \quad (\text{II-16})$

et : $U = ri = \frac{rE}{R + r} \quad (\text{II-17})$

La tension appliquée E appliquée est d'environ 1 V.

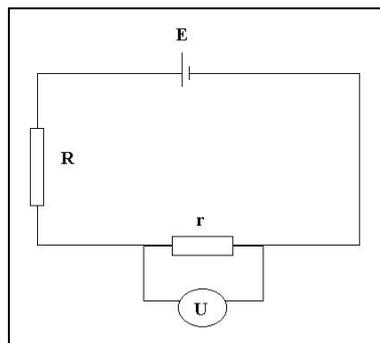


Figure II.20. Schéma de principe d'une mesure électrique de résistance.

Le dispositif réalisé au LESI repose sur une mesure par deux pointes de mesure placées au-dessus de la couche sensible ou en effectuant un dépôt d'or à la surface du capteur figure II-21. L'ensemble est posé sur une plaque chauffante placée dans une enceinte.

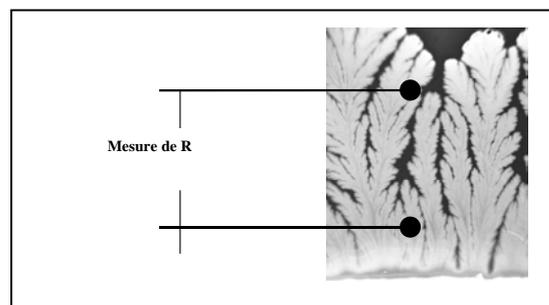


Figure II.21. Schéma d'un échantillon destiné aux tests électriques.

La figure II.21 présente le principe de la préparation d'un échantillon à tester. Deux points de contact sont systématiquement repérés sur l'échantillon avant qu'un dépôt d'or, ne soit effectué sur ces deux repères. Ces plots de contacts de 1 mm² de diamètre et d'épaisseur 200 nm sont réalisés par évaporation thermique en utilisant un métalliseur Award 306. Cette réalisation sert à effectuer des contacts électriques aux deux points reliés à un multimètre lors des mesures de résistance (conductance).

La figure II.22 présente le schéma du dispositif expérimental de mesure des performances des capteurs. Notre banc contient :

- Un porte échantillon avec le système des points de contact en tungstène,
- Un élément chauffant (température maximale 400 °C),
- Un régulateur de température avec un PID,
- Une cellule (enceinte) de test pour éviter les perturbations externes,
- Le contrôle de la température et l'enregistrement des données sous LabVIEW sont réalisés via une carte d'acquisition.

Le banc de mesure de la résistance permet de connaître précisément la résistance de l'échantillon en temps réel ainsi que la température de son environnement.

Cet appareillage est constitué d'un circuit de gaz, d'une cellule de test, d'un système d'acquisition couplé à un multimètre et à une interface entre la cellule de test et la programmation.

Les débits des gaz sont contrôlés par les vannes reliées au système d'ouverture des bouteilles et des électrovannes associées à la sortie des gaz. Le gaz utilisé est le monoxyde de carbone (CO) à 300 ppm et 500 ppm.

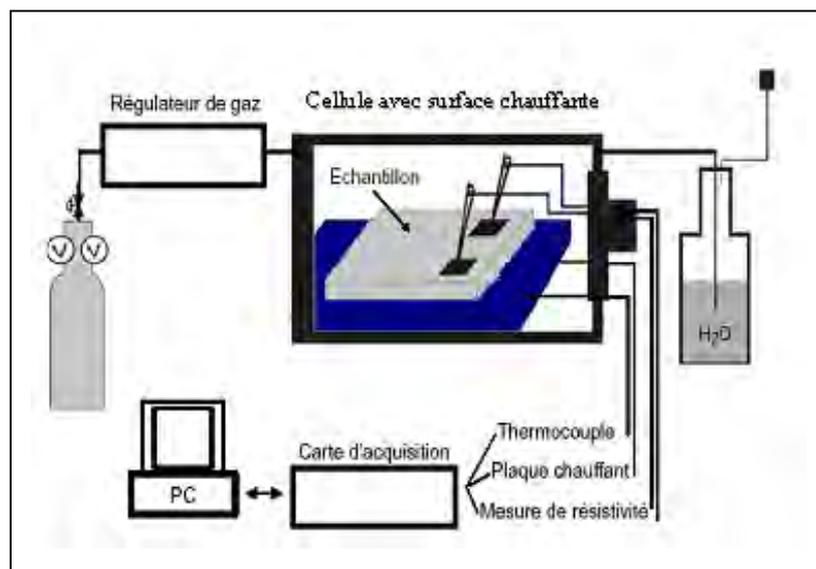


Figure II.22. Montage expérimental.

La cellule de test est constituée d'une plaque chauffante régulée en température sur laquelle est posé l'échantillon, d'un système de positionnement des deux pointes et d'une sonde de température. D'une part l'humidité et la température relative dans l'enceinte, et d'autre part la pression sont mesurées au moyen de deux sondes combinées. Les deux pointes "micro-positionners" sont étalonnées de manière à obtenir une distance constante entre les deux points.

La température de fonctionnement imposée à l'échantillon est régulée à partir d'un régulateur OMERON E5GN associé à un thermocouple Pt 100. Un thermomètre placé dans la cellule de mesure, via une interface RS232, permet d'assurer la régulation de cette température.

L'enregistrement des données (température, temps, résistance) est obtenu par le système d'acquisition (programmation réalisée au sein du laboratoire). Ce programme a été développé sous le logiciel Labview. Le multimètre est connecté au système d'acquisition par une prise RS232, reliée à l'échantillon via le système des deux pointes sur la surface de l'échantillon.

Les courbes obtenues se présentent sous la forme R en fonction du temps [$R = 1/G = f(t)$], sous une atmosphère donnée de gaz et d'air.

II.6.Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre, les techniques de caractérisation et d'élaboration des nanoagrégats métalliques ainsi le dépôt d'isolant sur l'InP. La théorie de croissance électrochimique par électrodéposition ainsi que le modèle de diffusion de Chazalviel ont été présentés.

Les techniques d'élaboration, le dépôt d'isolant par plasma micro-ondes et la technique d'électrodéposition, sont utilisées dans ce cadre ; ces techniques ont été décrites dans un premier temps. L'électrodéposition permet sous certaines conditions spécifiques d'élaborer des nanomatériaux sur des substrats isolants : lame de verre.

L'étude de la caractérisation des films déposées par électrodéposition ont été réalisés *in situ* au moyen d'un microscopie optique et *ex situ* par les différentes techniques que sont : les microscopies électronique à balayage (MEB) et à force atomique (AFM) et la diffraction de rayon X en incidence rasante (GIXD).

Les techniques de caractérisation telles que la méthode de conductance et la DLTS ont été utilisé pour l'identification du phénomène de piégeage à l'interface Isolant/InP. Ces technique nous permet de comprendre certains phénomènes à l'interface à travers la variation de l'impédance de la structure en fonction de la fréquence.

Références - Chapitre II

- [1] A. Bouziane, Thèse de Doctorat, Université de Nancy (France), 1993.
- [2] Fumiyasu Oba, Frank Ernst, Yeonseop Yu, Run Liu, Hiten M. Kothari and Jay A. Switzer, J. Am. Ceram. Soc., 88 [2] (2005) 253.
- [3] M. Mouanga, L. Ricq, G. Douglade, J. Douglade and P. Berçot, Surface & Coatings Technology, 201 (2006) 762.
- [4] V. Fleury, Arbres de Pierre, La Croissance Fractale de la Matière (Flammarion, Paris, 1998).
- [5] V. Fleury, Patent PCT/FROO/02757 (2000).
- [6] V. Fleury, W. A. Watters, L. Allam, and T. Devers, Nature, 416 (2002) 719.
- [7] T. R. Bergstrasser and, H. D. Merchant in Defect Structure, Morphology and Properties of Deposits Proceedings of the Materials Week Rosemont 1994 (ed. Merchant, H. D.), p 115 (Minerals Metals Materials Society, Warrendale, Pennsylvania, 1995).
- [8] A. R. Despic and, K. I. Popov in Modern Aspects of Electrochemistry Vol. 7 (eds Conway, B. E. & Bockris, J. O'M.), p 199 (Butterworths, London, 1972).
- [9] J. Dini, Electrodeposition. (Noyes Publication, Park Ridge, New Jersey, 1992).
- [10] P. Meakin, Fractals, Scaling and Growth far from Equilibrium (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1988).
- [11] T. Vicsek, Fractal Growth Phenomena 2nd edn (World Scientific, Singapore, 1992).
- [12] M. Matsushita, M. Sano, Y. Hayakawa, H. Honjo and Y. Sawada, Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 286.
- [13] V. Fleury, J. N. Chazalviel, M. Rosso and B. Sapoval, J. Electroanal. Chem. 290 (1990) 249.
- [14] J. N. Chazalviel, Phys. Rev. A 42 (1990) 7355.
- [15] J. R. Melrose, D. B. Hibbert and, R. C. Ball, Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 3009.
- [16] V. Fleury, J. N. Chazalviel, M. Rosso and, B. Sapoval, Phys. Rev. A 44 (1990) 6693.
- [17] J. N. Chazalviel, V. Fleury and M. Rosso, Trends in Electrochemistry, 231, (1992).
- [18] F. Maurice, L. Menty, R. Tixier, Microanalyse et microscopie électronique à balayage Ecole d'été 1978. Editions de Physique (1979).
- [19] D. Benoit, J. F. Bresse, F. Grillon, Pratique du microscopie électronique à balayage ANRT, 1985.
- [20] Z. L. Wang, Y. Lui, Z. Zhang, Synthesis, Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials 2 (2002).
- [21] Abderrazzaq Benatmane, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur – Strasbourg I (France), 2002.

- [22] R. Laddada, Thèse de Doctorat, Université de Technologie de Troyes, (1999).
- [23] Le Gressus, Méthodes usuelles de caractérisation des surfaces. Editions Eyrolles, 1988.
- [24] M. Brunel and F. de Bergevin, Acta Cryst. A 42 (1986) 299.
- [25] R.W. James, The optical principles of the diffraction of X-rays, London (1958)
- [26] C.Meneau, Thèse de Doctorat, Université Orléans, (1998).
- [27] L. Béchade, Thèse de Doctorat, Université de Nantes, Rapport CEA-R-5659 (1995)
- [28] P. Adreazza , M.I. De Barros , C.A. Vignole , D. Rats, and L. Vandebulcke, Thin Solid Films, 319 (1998) 62.
- [29] A. Guinier, Théorie et technique de la radiocristallographie, éd. Dunod, Paris (1964)
- [30] P. Andreazza, C. Meneau, Flash Rayons X, 12 (1998).
- [31] R. Swanepoel, J. Phys. E: Sci. Instrum. 16 (1983) 1214.
- [32] A. Vappaille, R. Castagné, “ Dispositifs et circuits intégrés semiconducteurs ”, Physique et technologie Dunod 1987.
- [33] M. Lumbreras, Thèse de Doctorat Es-Sciences Physiques, Université de Metz (France), 1987.
- [34] E. H. Nicollian and J. R. Brews “ MOS (Metal Oxyde Semiconductor) Physics and technology ”, Edition J. Willey, 1982.
- [35] A. M. Goodman, J. Appl. Phys. 43 (1963) 2.
- [36] R. H. Williams, E. H. Rhoderich “ Metal-Semiconductor Contacts ”, Clarendon, Press-Oxford-1988.
- [37] G.L. Miller, J.V. Ramirez, D.A. Robinson, J. Appl. Phys. 46(6) (1975) 2638.
- [38] A. Le Bloa, P.N. Favennec, Y. Colin, Phys. Status Solidi. A 64(1) (1981) 85.
- [39] S.M.Sze, Physics of semiconductor devices, 2nd Ed., New-York: John Wiley & Sons, p. 868, 1983.
- [40] P.K.Bhattacharya, S.Dhar, Deep levels in III-V compound semiconductors, Semiconductors and semimetals. Edited by R.K. Willardson and A.C Beer. New-York: Academic Press, Vol. 26, p.144-229, 1988.

Chapitre III

Caractérisation de la structure MIS à base d'InP

III.1. Introduction :

La caractérisation et la description des états d'interface sont une tâche majeure pour la compréhension de la barrière Schottky. Ces états d'interface ont pour origine les états de surface intrinsèques du semiconducteur, les états induits dans le gap du métal, les défauts induits lors de la déposition du métal, les dislocations d'interface ou simplement une combinaison de tous ces effets. Ils jouent un rôle important, le plus souvent néfaste dans le fonctionnement des dispositifs à semiconducteur. C'est pour cela qu'on s'efforce à réduire leur densité le plus possible. C'est dans cet axe là que nous dirigerons la suite de notre étude afin d'évaluer la densité d'états qui existe dans l'interface entre l'isolant et le phosphure d'indium (InP).

De nombreuses recherches ont été menées afin d'évaluer leur densité, leur répartition dans le gap, ainsi que leur section de capture, et de cela plusieurs techniques d'évaluation de la densité d'états d'interface ont été mises au point, dont nous citerons la méthode de la conductance, la DLTS (méthode de transitoires capacitifs) et la méthode de Terman.

La majorité de ces méthodes de caractérisation ont été mises au point pour l'étude de la structure MIS pour lesquelles il est possible de déterminer les conditions d'équilibre des états d'interfaces. La transposition de ces techniques sur d'autres semiconducteurs, en particulier les composés III-V reste toujours délicate alors que la structure MIS reste un des dispositifs usuels pour contrôler les propriétés des états d'interface.

L'échantillon étudié est une structure de type MIS (Au/Oxyde natif/InP(n)), il est constitué de :

- **La grille** : contact Schottky de métal (Au) sur la couche d'isolant (le contact assuré par évaporation).
- **Isolant** : est un oxyde natif obtenu dans un plasma micro-ondes, d'épaisseur de l'ordre de 130 Å.
- **Semiconducteur** : phosphure d'indium (InP) de type n ($N_d \approx 3 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$).
- **Contact ohmique** : est un mélange eutectique Au-Ge déposé par évaporation sur la face arrière du semiconducteur.

III.2. Influence des états d'interface :

La structure MIS idéale présente des variations C(V) bien caractéristiques (figure III.1). Par contre, une structure réelle s'écarte de ce comportement idéal pour plusieurs raisons:

- Différence des travaux de sortie métal - semiconducteur,
- Charges fixes piégées dans l'isolant,
- Charges mobiles dans l'isolant,
- États d'interface.

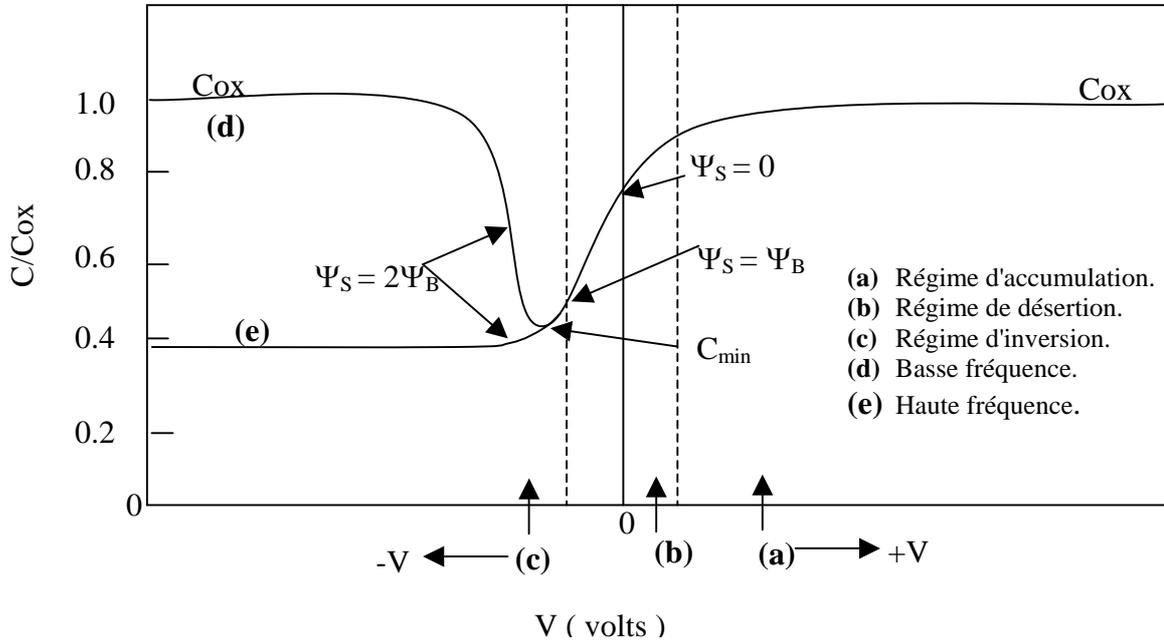


Figure III.1. Courbe théorique capacité- tension d'une structure MIS idéale (Semiconducteur de type n)[1]

Les deux premiers points se traduisent par un décalage des courbes $C(V)$, le troisième point par une hystérésis. La présence d'états d'interface va modifier les caractéristiques électriques des diodes, de l'étude de ces modifications on pourra tirer des informations sur ces états. Plus précisément deux effets vont se manifester :

Effet sur la capacité mesurée C_m : Un état pouvant suivre le signal de mesure va être chargé ou déchargé à la fréquence de ce signal si sa position énergétique croise le niveau de Fermi : il va alors contribuer à la capacité différentielle C_s .

Effet sur la conductance différentielle G_m : Une structure MIS idéale ne présente pas de perte. La conductance G_m est alors nulle. Cependant, la capture et l'émission de porteurs par les états d'interface ne sont pas instantanées. Ainsi si la fréquence du signal est adéquate ($f \sim 1/\tau$ où τ est le temps d'émission ou de capture), on peut observer pendant une partie d'un demi-cycle un piège à électron vide, d'énergie inférieure à celle du niveau de Fermi. La capture de l'électron par le piège se traduit alors par une perte d'énergie. De même, au cours d'une partie de l'autre demi-cycle, un électron sera encore piégé bien qu'ayant une énergie supérieure à E_F . L'émission de cet électron se traduit aussi par des pertes. La conséquence électrique de ces pertes est

l'apparition d'une conductance G_m . la mesure de G_m constitue donc une méthode de caractérisation d'états d'interface[1,2].

III.3. Caractérisation des états d'interface par la méthode de la conductance:

Parmi les méthodes d'évaluation des états d'interface que nous avons cité ci-dessus, on s'intéressera à la méthode de la conductance. L'intérêt est que la conductance d'une structure MIS est beaucoup plus sensible à la présence d'états d'interface que la capacité. En effet, une structure idéale sans états d'interface ne présente pas de conductance et donc les pertes dues au traînage des états d'interface créent directement la conductance. Par contre, la capacité d'une structure MIS contient non seulement une contribution due aux états mais aussi à la couche désertée et à l'isolant lui même.

III.3.1. Principe de la méthode:

Cette méthode a été proposée pour la première fois par Nicollian et al. [3]. Puisqu'on n'assimile plus la structure à un condensateur parfait, on est mené à associer à la capacité C , une conductance G . La méthode consiste alors à mesurer à différentes fréquences l'admittance $Y(V)$ et à en extraire la conductance équivalente parallèle.

Nous entendrons par capacité haute fréquence la capacité mesurée à une fréquence telle que les porteurs majoritaires suivent les variations du signal de mesure mais pas les états d'interface. De même, nous appellerons capacité basse fréquence la capacité mesurée à une fréquence suffisamment basse pour que les porteurs minoritaires de la couche d'inversion et les états d'interface les plus lents répondent sans retard au signal alternatif de mesure. Lorsque l'on mesure la caractéristique capacité-tension d'une structure MIS, on observe une dispersion de la mesure avec la fréquence du signal de modulation $V(t)$. Ceci montre que la structure MIS est le siège de phénomènes dissipatifs, et ne peut être assimilée à un condensateur parfait. On est amené à associer à la capacité C , une conductance G (figure III.2-a).

L'admittance complexe de la structure MIS s'écrit :

$$Y(V)=G(V)+j\omega C(V) \quad \text{(III-1)}$$

l'existence d'une densité d'états d'interface N_{ss} est représentée par une capacité associée $C_{ss}=qN_{ss}$ traduisant le stockage des charges à l'interface entre l'isolant et le semiconducteur, et une résistance R_{ss} rendant compte du processus dissipatif (figure III.2-b). L'admittance complexe associée à ces sites sera notée :

$$Y_{ss}=G_{ss}+j\omega C_{ss} \quad \text{(III-2)}$$

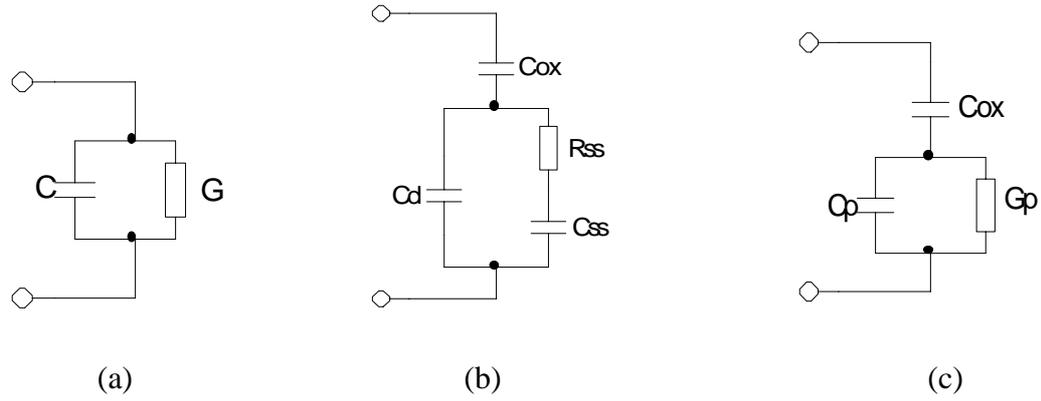


Figure III.2. les différents schémas électriques équivalent d'une structure MIS :
 d- Capacité et conductance mesurées
 e- Un niveau discret d'états d'interface[3-5].
 f- Circuit parallèle[6, 7]

On peut montrer que l'admittance Y_{ss} d'un niveau d'interface discret proche de la bande de conduction est donnée par [3]:

$$Y_{ss} = j\omega \frac{q^2}{kT} \frac{N_{ss} f_0 (1-f_0)}{(1 + j\omega f_0 / c_n n_0)} \quad (\text{III-3})$$

Où c_n est la probabilité de capture d'un électron par l'états, n_0 est la densité d'électrons libres à la surface, et f_0 est la fonction statistique de Fermi-Dirac :

$$f_0(\psi) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\psi - \psi_s}{kT}\right)} \quad (\text{III-4})$$

En séparant les parties imaginaire et réelle de Y_{ss} , et en utilisant le schéma équivalent du circuit équivalent de la figure III.2-c, on trouve :

$$C_p = C_d + \frac{C_{ss}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (\text{III-5})$$

$$\frac{G_p}{\omega} = \frac{C_{ss} \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (\text{III-6})$$

où τ est la constante de temps du piège et ω la pulsation du signal de mesure. La courbe G_p/ω en fonction de V présente donc un maximum qui vaut $C_{ss}/2$ pour $\tau = \tau_m$ et $\omega \tau_m = 1$. On peut déterminer à la fois τ_m , N_{ss} et σ_n car $\tau = 1/(\sigma_n V_{th} n_0)$.

En général les états d'interface apparaissent comme un continuum de niveaux d'énergie distribué sur tout le gap. Pour un continuum, la capture et l'émission de porteurs majoritaires ont lieu pour des niveaux situés à quelques kT/q de part et d'autre du niveau de Fermi. L'admittance du continuum est obtenue en intégrant la relation (III-3) sur tout le gap du semiconducteur :

$$Y_{ss} = j\omega\beta q \frac{N_{ss}(\psi) f_0(\psi) (1 - f_0(\psi))}{1 + j\omega f_0(\psi) / (c_n(\psi) n_0)} d\psi \quad (\text{III-7})$$

Où N_{ss} est la densité d'états d'interface par cm^2 et par eV. Si on suppose que $N_{ss}(\psi)$ et $c_n(\psi)$ varient peu dans une gamme de quelques kT/q autour de ψ_s . en faisant la transformation :

$$f_0(1 - f_0) = \frac{kT}{q} \frac{df_0}{d\psi} \quad (\text{III-8})$$

et en intégrant sur f_0 entre 0 et 1, on obtient :

$$Y_{ss}(\psi) = \frac{qN_{ss}(\psi_s)}{2\tau} \ln(1 + \omega^2\tau^2) + jq \frac{N_{ss}(\psi_s)}{\tau} \text{Arctg}(\omega\tau) \quad (\text{III-9})$$

L'admittance liée à l'effet des pièges est équivalente à la mise en parallèle d'une capacité C_{ss} en parallèle avec une conductance G_{ss} figure III.3 :

$$G_{ss} = \frac{qN_{ss}}{2\tau} \ln(1 + \omega^2\tau^2) \quad (\text{III-10})$$

$$C_{ss} = \frac{qN_{ss}}{\omega\tau} \text{Arctg}(\omega\tau) \quad (\text{III-11})$$

La valeur maximale de $(G_p/\omega)_{\max}$ de G_p/ω est environ $0.4qN_{ss}$. on a alors $\tau = \tau_m$ tel que $\omega\tau_m = 1.98$. On a donc [8] :

$$N_{ss} = \frac{1}{0.4q} \left(\frac{G_p}{\omega} \right)_{\max} \quad (\text{III-12})$$

Pour exploiter les courbes $C(V, \omega)$ et $G(V, \omega)$, il faut extraire les grandeurs G_{ss} et C_{ss} du schéma équivalent global consistant en la mise parallèle de la capacité totale C_m et de la conductance totale G_m de la structure MIS figure (12-a). Il est alors possible d'exprimer le terme G_p/ω de C_p en fonction de G_m et de C_m [3] :

$$\frac{G_p}{\omega} = \frac{\omega C_{ox}^2 G_m}{G_m^2 + \omega^2 (C_{ox} - C_m)^2} \quad (\text{III-13})$$

$$C_p = \frac{-C_{ox} [(C_m^2 - C_m C_{ox}) \omega^2 + G_m^2]}{G_m^2 + \omega^2 (C_{ox} - C_m)^2} \quad (\text{III-14})$$

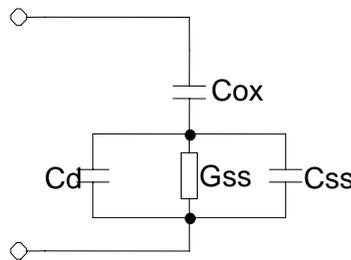


Figure III.3. Schéma équivalent d'une structure MIS dans le cas d'un continuum d'états d'interface [5, 9-12].

III.3.2. Mesures expérimentales :

La mesure d'une impédance (admittance) complexe se fait à l'aide d'un analyseur de fonctions de transfert. Pour les mesures en fréquence, nous avons utilisé un analyseur d'impédance (admittance) Hewlett Packard 4192A, qui délivre un courant alternatif de fréquence variant de 500Hz à 13MHz ; cet appareil est relié à un micro-ordinateur pour acquisition des données. La tension d'attaque a une valeur de 5mV à 1.1V, elle est variable par pas de 1mV. Le balayage en fréquence peut être manuel ou automatique. Les mesures ont été effectuées au Laboratoire Interface et Composants Microélectronique (LICM) de l'université de Metz.

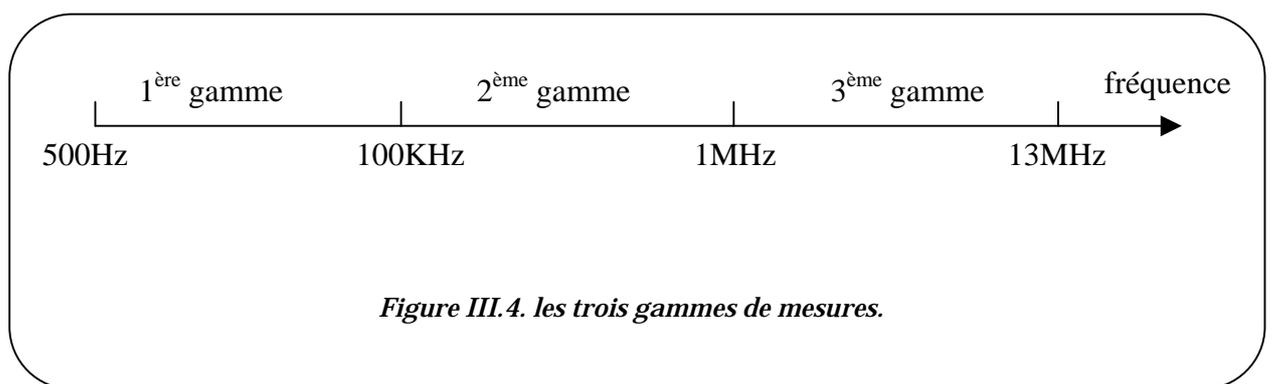
Les valeurs de capacité et de conductance en fonction de la fréquence sur la structure MIS, ont été calculées à partir des mesures de l'impédance (admittance) complexe de la structure.

Les mesures effectuées concernent l'impédance de l'échantillon à différentes températures et différentes tensions de polarisations. :

- Les tensions de polarisation sont choisies de telle sorte que l'échantillon soit dans le régime de déplétion : $V_R = -0.2 \text{ V}, +0.1 \text{ V}, +0.25 \text{ V}, +0.4 \text{ V}$.
- Les températures de mesure allant de 230 K à 285 K.

La structure Au/Isolant/InP(n) est maintenue à une température donnée T_1 est polarisé par une tension $V_R = V_1$, on mesure l'impédance $[Z]$ de la structure. Pour une fréquence donnée l'appareil mesure la partie réelle $\text{Re}[Z]$ et la partie imaginaire $\text{Im}[Z]$ de l'impédance $[Z]$.

La fréquence de mesure varie de 500 Hz à 13 MHz. La mesure s'effectue en trois intervalles (figure III.4).



Pour chaque gamme de mesure, le calibrage de zéro de l'appareil est nécessaire.

Pour un couple (T_1, V_1) , le résultat de la mesure de chaque gamme est classé dans un fichier à trois colonnes (Fréquence, Réel $[Z]$, Imaginaire $[Z]$) et n lignes (n points de mesure).

La structure étant maintenue à la même température T_1 , en fixant $V_R = V_2$. Les résultats de la mesure sont obtenus par la même procédure. Et ainsi de suite pour les différentes tensions de polarisations. La structure étant maintenue à une autre température $T = T_2$, la même série de mesure a été faite.

III.3.3. Traitement des résultats :

Les résultats de mesure étaient sous forme de fichiers (trois gammes). Afin de traiter ces résultats, nous regroupons les trois fichiers correspondant à chaque gamme de mesure dans un fichier global contenant la fréquence, la partie réelle[Z] et la partie imaginaire[Z].

La configuration du circuit de mesure est la combinaison d'une capacité en parallèle avec une conductance (figure III.2-a). Le modèle du circuit total utilisé pour notre analyse est montré sur la figure III.2(b et c). Ce modèle a été utilisé par Miller et al [13] pour caractériser la dispersion en fréquence de la conductance et la capacité d'une hétéro-structure. C_{ox} représente la capacité d'isolant, C_d est la capacité de semiconducteur en régime de déplétion, tandis que la branche C_{ss} et R_{ss} configure les pièges à l'interface de la structure MIS.

La méthode de la conductance est sensible et permet de mesurer des densités d'états de l'ordre de 10^9 à 10^{10} $cm^{-2} eV^{-1}$ pour lesquelles d'autres méthodes sont totalement inopérantes. Elle présente toutefois un certain nombre d'inconvénients, puisqu'elle est lente et demande un grand nombre de mesures.

III.3.4. Extraction de la conductance et la capacité parallèle :

En équivalant entre le modèle de mesure (Fig. III.2-a) et le modèle (Fig. III.2-c), l'expression de G_p/ω en fonction de G_m , C_m et C_{ox} est donnée par la relation (III-13). La valeur de la capacité d'oxyde est déduite de la caractéristique de la $C(V)$ de la structure où C_{ox} représente la capacité au régime d'accumulation.

Les figures III.5(a et b) montrent les courbes de la conductance (G_p/ω) et de la capacité (C_p) parallèles calculées en fonction de la fréquence pour une tension de polarisation $V=+0,25V$ et différentes températures de mesure.

En examinant les courbes de la conductance (G_p/ω) on peut constater que:

- Pour l'ensemble des courbes, la conductance parallèle G_p/ω en fonction de $\text{Log}(\omega)$ présentent une allure symétrique et sont caractérisées par un maximum bien défini qui semble être symétrique.
- Il y a un décalage de la position des pics vers les hautes fréquences quand la température augmente.
- L'amplitude des pics de ces courbes augmente progressivement lorsque la température augmente. Ceci peut être expliqué par une variation de la densité d'états d'interface.

Sur la figure III.5.b on a, pour l'ensemble des courbes ; le tracé de $C_p(\omega)$ présente des valeurs négatives pour des valeurs de ω inférieures à $\sim 4 \times 10^4$ ($rad.s^{-1}$).

Quand la fréquence augmente (au-delà de $\sim 4 \cdot 10^4$ Hz) le terme positif devient dominant et C_p devient positive. Pour des fréquences supérieures à 10 MHz il y a saturation à la valeur ~ 0.5 nF.

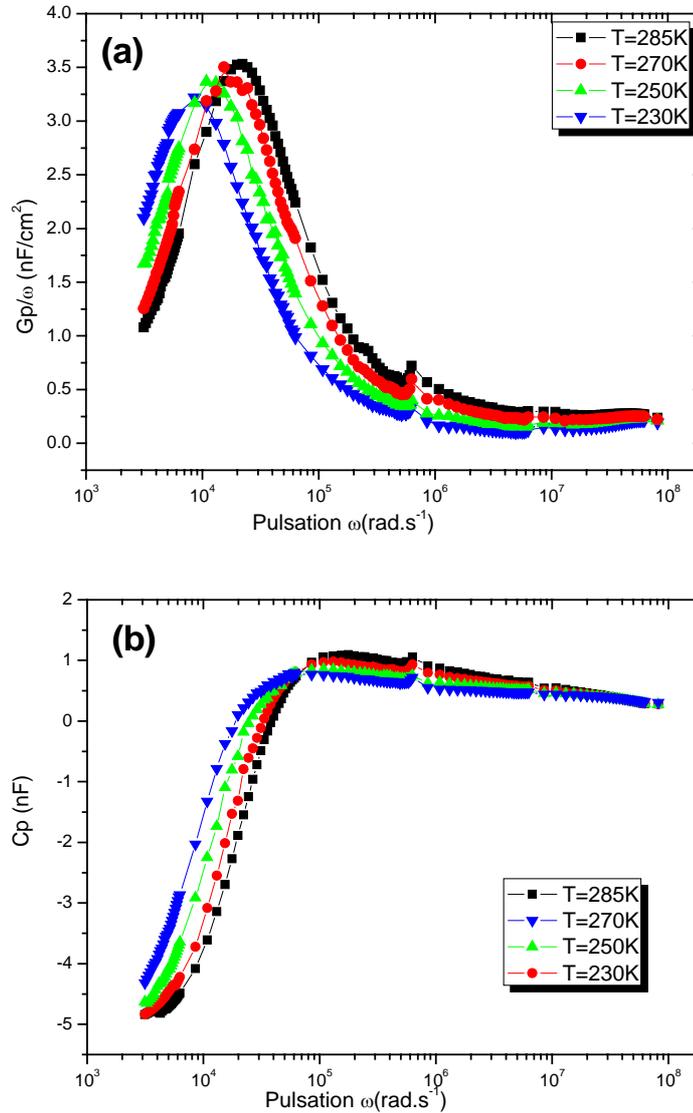


Figure III.5. Variations de : (a) G_p/ω et (b) C_p en fonction de la fréquence de mesure pour différentes températures de mesure et $V=0,25$ V.

Les figures III.6(a et b) montrent les courbes de la conductance (G_p/ω) et de la capacité (C_p) parallèles calculées en fonction de la fréquence pour une tension de polarisation $V=+0,4$ V et différentes températures de mesure.

En analysant les courbes de la conductance (G_p/ω) on peut constater que :

- Pour les températures des mesures inférieures à 285K, l'ensemble des courbes présentent deux pics, mais pour la température $T=285$ K présentent un seul pic avec une allure caractérisée par un maximum bien défini qui semble être symétrique (toutes les courbes ont deux pics sauf à la température de 285K ayant un seul pic).

- Il y a un décalage de la position des pics, un pic vers les hautes fréquences et l'autre vers les basses fréquences quand la température augmente.
- L'amplitude des pics diminue tend-vers les basses fréquences quand la température augmente, mais l'autre augmente.

Sur la figure III.6.b on a, pour l'ensemble des courbes, le tracé de $C_p(\omega)$ présente : d'une part des valeurs négatives pour des valeurs de ω inférieures à $\sim 6 \times 10^5$ (rad.s^{-1}) à des températures de mesure supérieures à 270K, et d'autre part des valeurs négatives pour des valeurs de ω inférieures à $\sim 1 \times 10^5$ (rad.s^{-1}) à des températures de mesure inférieures à 270K.

La capacité devient quasi-constante au-delà d'une certaine valeur de la fréquence dans toutes les courbes. En augmentant la fréquence (au-delà de $\sim 6.10^5$ (rad.s^{-1})) le terme positif devient dominant et C_p devient positive. Pour des fréquences supérieures à 10 MHz il y a saturation à la valeur ~ 0.5 nF.

Pour des températures de mesure inférieures ou égale à 270K, il apparaît une bosse décalée de la gauche vers la droite en fonction de la température. Cette bosse disparaît sur la courbe de C_p à la température de mesure 285K.

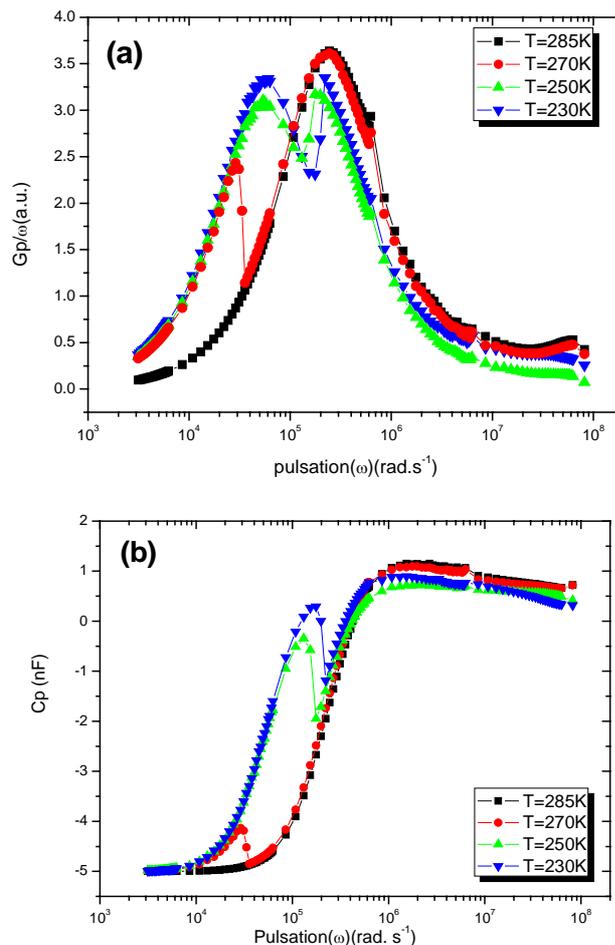


Figure III.6. Variations de : (a) G_p/ω et (b) C_p en fonction de la fréquence de mesure pour différentes températures de mesure et $V=0,4V$.

Les paramètres caractérisant le cas d'un seul niveau de pièges et le cas d'un continuum de pièges sont résumés dans le tableau qui suit (tableau III.1). Ces paramètres ont été calculés de la manière suivante: $(G_p/\omega)_{\max}$ est une valeur prise sur la courbe (le sommet) et C_p la valeur qui correspond à la fréquence qui donne la valeur du $(G_p/\omega)_{\max}$.

d'un seul niveau de pièges	d'un continuum de pièges
$N_{ss} = \frac{2}{q} \left(\frac{G_p}{\omega} \right)_{\max}$	$N_{ss} = \frac{1}{0.4q} \left(\frac{G_p}{\omega} \right)_{\max}$
$C_{ss} = 2 \left(\frac{G_p}{\omega} \right)_{\max}$	$C_{ss} = \frac{1}{0.4} \left(\frac{G_p}{\omega} \right)_{\max}$
$\tau = \frac{1}{\omega}$	$\tau = \frac{2}{\omega}$
$R_{ss} = \frac{\tau}{C_{ss}}$	$R_{ss} = \frac{\tau}{C_{ss}}$
$C_d = C_p \frac{C_{ss}}{1 + (\omega\tau)^2}$	$C_d = C_p \frac{C_{ss}}{\omega\tau \tan(\omega\tau)}$

Tableau III.1

Pour un continuum la capacité parallèle C_p a la possibilité d'être négative ($C_p < 0$ et $C_d < 0$, voir formule de C_p (III-14)).

III.3.5. Extraction de la densité d'états d'interface :

Dans notre cas on a considéré un continuum (C_p négative), la densité d'états d'interface D_{ss} et la constante de temps τ déduites à partir des courbes G_p/ω pour différentes températures de mesure et tension de polarisation $V=0,4V$ (figure III.7) sont résumées sur le tableau III-2 :

$T(K)$	D_{ss1} ($10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$)	$\tau_1(\mu s)$	D_{ss2} ($10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$)	$\tau_2(\mu s)$
230	5,51	0,11	8,68	3,15
250	4,37	0,15	6,62	3,15
270	1,37	0,85	7,05	1,83
285	7,36	1,83	7,36	1,83

Tableau III-2: Valeurs des paramètres D_{ss} et τ à température variable

Nous pouvons observé qu'il y a un continuum des pièges dans des conditions de mesures $T=285K$, mais les réponses des pièges peuvent devenir séparées dans des conditions de mesures ($T < 285K$) à deux niveaux. Pour confirmer notre résultats, on a procédés à la modélisation de la structure MIS, par la simulation avec des mesures d'impédance.

III.3.6. Caractéristiques C-V à différentes températures :

La figure III.7 représente les courbes C-V à la fréquence 1 MHz, pour des températures variant de 230 K à 285 K. D'une manière générale, pour une tension donnée, la capacité de la structure augmente avec la température.

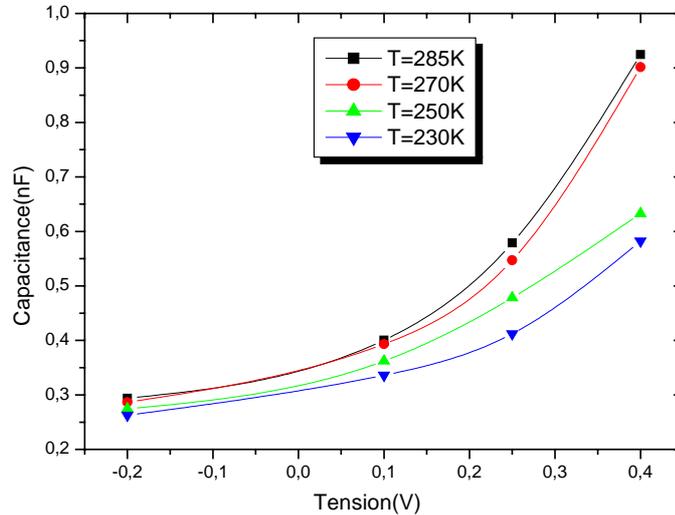


Figure III.7. Caractéristiques capacité-tension obtenues à différentes températures mesurées à 1MHz.

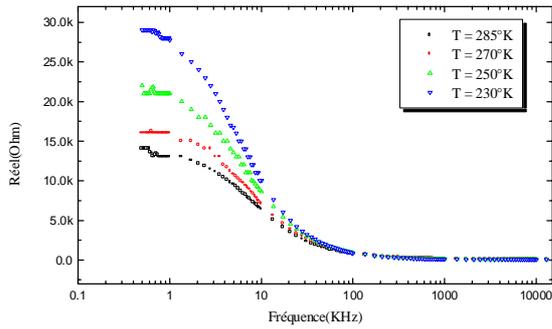
III.3.7. Analyse des spectres d'impédances de la structure :

La figure III.8 montre la variation de la partie réelle et imaginaire en fonction de la fréquence (figure III.8.(a et b)) et le diagramme de Nyquist (figure III.8.c) à différentes température quand l'échantillon est polarisé par $V_R = 0.25V$.

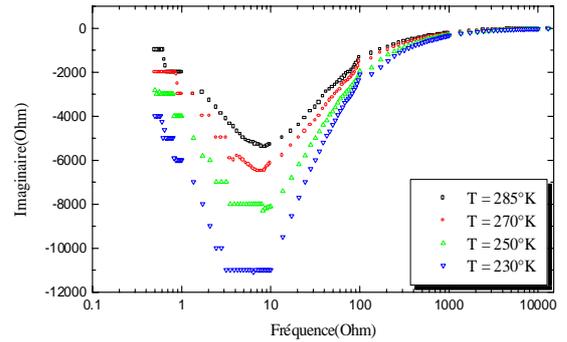
Les diagrammes $Im[Z]$ en fonction de $Re[Z]$ présentent à différentes températures pour $V_R=0.25V$ un demi-arc de cercle large. On observe que l'amplitude du pic diminue ainsi que sa position est décalée vers la gauche quand la température augmente.

Quand la tension de polarisation augmente ($V_R = 0.4 V$) (figure III.9) et pour des températures $T < 285K$ on observe deux arcs ayant la forme de demi-cercles mais pour $T \geq 285K$ le deuxième demi-cercle disparaît et seulement un demi-cercle est observé. Quand la température augmente, l'amplitude des deux pics diminue, la position du premier pic est décalée vers la droite et celle du deuxième est décalée vers la gauche.

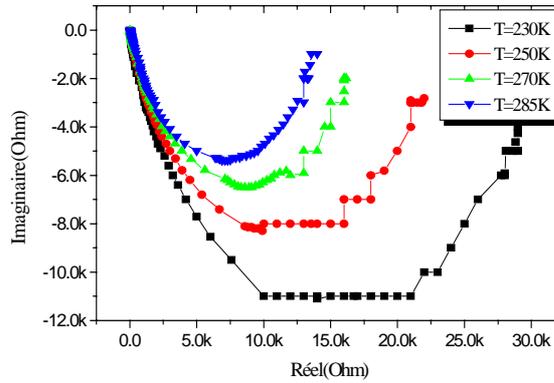
On remarque que l'impédance mesurée à petits signaux est conditionnée par les deux paramètres, la température de mesure et la tension de polarisation.



(a)- La variation de la partie réelle en fonction de la fréquence



(b)- La variation de la partie Imaginaire en fonction de la fréquence



(c)- La variation de la partie Imaginaire en fonction de la partie

Figure III.8. La variation de l'impédance à la tension de polarisation $V_R = +0,25V$ et pour différentes températures des mesures.

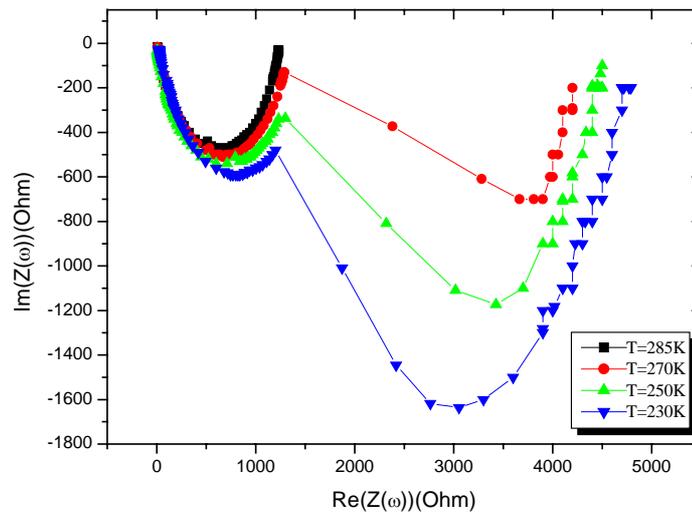


Figure III.9. La variation de l'impédance à la tension de polarisation $V_R = +0,4V$ et pour différentes températures des mesures.

III.3.8. Modélisation des spectres

Afin de choisir le modèle qui semble adéquat à notre structure et qui sera en concordance avec nos résultats expérimentaux, nous avons procédé à la simulation des différents modèles en représentant les diagrammes de Nyquist calculé et expérimental. Pour chaque modèle, nous avons étudié l'influence des paramètres du circuit sur le diagramme de Nyquist. Ce calcul a été fait en deux étapes, en première, nous avons supposé qu'il existe un seul niveau piège à l'interface et en deuxième lieu nous avons supposé l'existence de deux pièges discrets. L'impédance calculée qui a des caractéristiques similaires à celles de notre structure est celle du modèle de Schokley – Read et Hall avec deux niveaux pièges (figure III.10).

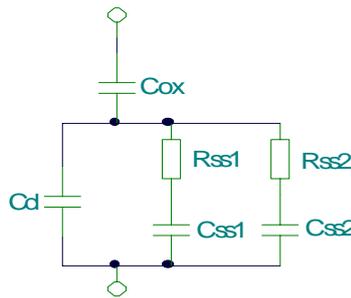


Figure III.10. Modèle SRH à deux pièges

Nous avons remarqué que l'allure du diagramme de Nyquist de ce circuit peut contenir un arc de cercle ou deux arcs de cercles selon les paramètres du circuit notamment la capacité de déplétion et les constantes de temps de réponses des pièges τ_1 et τ_2 avec $\tau_1=R_{ss1}C_{ss1}$ et $\tau_2=R_{ss2}C_{ss2}$. Le diagramme de Nyquist présente deux arcs de cercle séparés dans des conditions, et ils sont en recouvrement dans d'autres conditions liées au paramètres (C_d , τ_1 et τ_2).

Afin de choisir les paramètres du circuit équivalents (C_{ox} , C_d , R_{ss1} , C_{ss1} , R_{ss2} , C_{ss2}), nous avons procédé à une optimisation par la méthode du gradient en tenant compte des résultats expérimentaux.

Les figures (III.11, III.12 et III.13) montrent les courbes expérimentales et calculées en tenant compte des paramètres du circuit SRH (figure III.10) obtenues par optimisation. On remarque que les courbes calculées suivent pratiquement la même allure que celles obtenues expérimentalement.

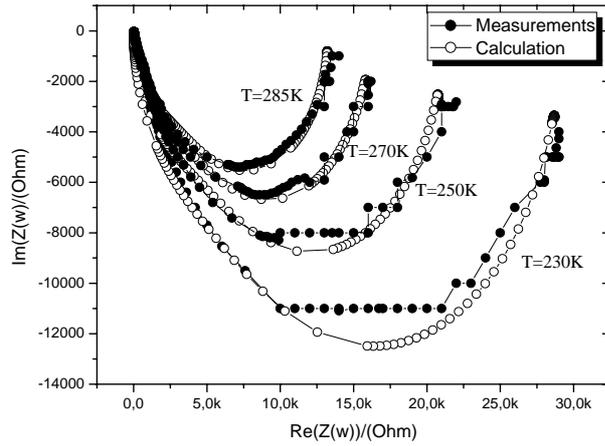


Figure III.11. La variation de l'impédances en fonction de la fréquence à la tension de polarisation $V_R = +0.25V$ et pour différentes températures des mesures. (Courbes expérimentales et simulées)

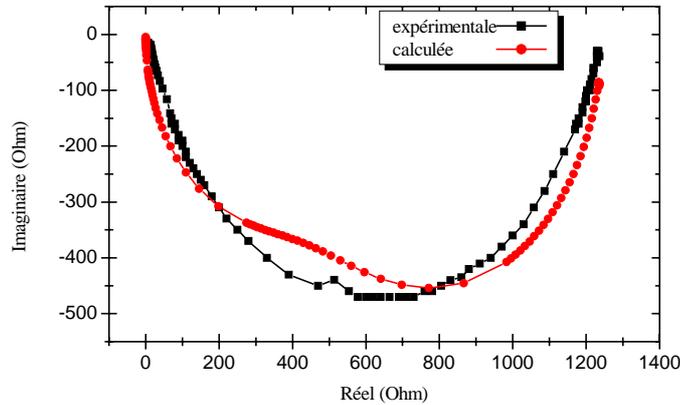


Figure III.12. La variation de l'impédance à la tension de polarisation $V_R = +0.4V$ et à la température de mesure $T = 285K$. (Courbe expérimentale et calculée)

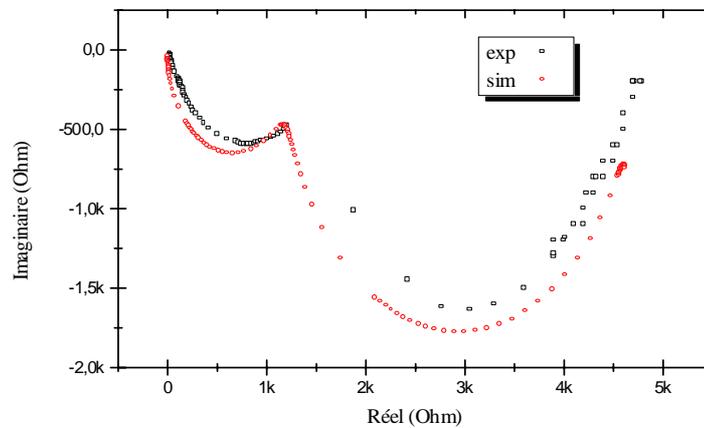


Figure III.13. La variation de l'impédance à la tension de polarisation $V_R = +0.4V$ et à la température de mesure $T = 270K$. (Courbes expérimentale et simulée)

III.4. Caractérisation des défauts par DLTS :

Le Principe de la technique DLTS est basé sur l'analyse des transitoires de capacité obtenues, quand une structure MS ou MIS est polarisée par une tension périodique impulsionnelle de période T_m et de largeur d'impulsion t_p , permet l'extraction des paramètres des défauts profonds (énergie d'activation, section efficace de capture, ...).

Pendant une période T_m , l'échantillon se trouve dans la situation suivante

- $0 \leq t \leq t_p$: les pièges se remplissent (capture des majoritaires).
- $t_p \leq t \leq T_m$: les porteurs piégés sont réemis.

La variation de la capacité apparaît comme un signal transitoire périodique de période T_m . L'idée fondamentale de la spectroscopie DLTS consiste en concept de fenêtre de vitesse d'émission.

La première technique de mesure DLTS, introduite par Lang [14], utilise un corrélateur double boxcar moyennneur, où le signal DLTS est la différence de capacité entre deux instants t_1 et t_2 c'est-à-dire $C(t_1) - C(t_2)$.

D'autres méthodes d'analyse du transitoire ont été proposées, par mis elles, la méthode proposée par Kimmerling [15] qui utilise la détection synchrone pour la spectroscopie des niveaux profonds.

III.4.1. Méthode à détection synchrone:

En DLTS, l'analyse du signal transitoire périodique de période T_m ($f_m = 1/T_m$) est réalisée par corrélation avec un signal rectangulaire de période T_m (détection synchrone) (figure III.14).

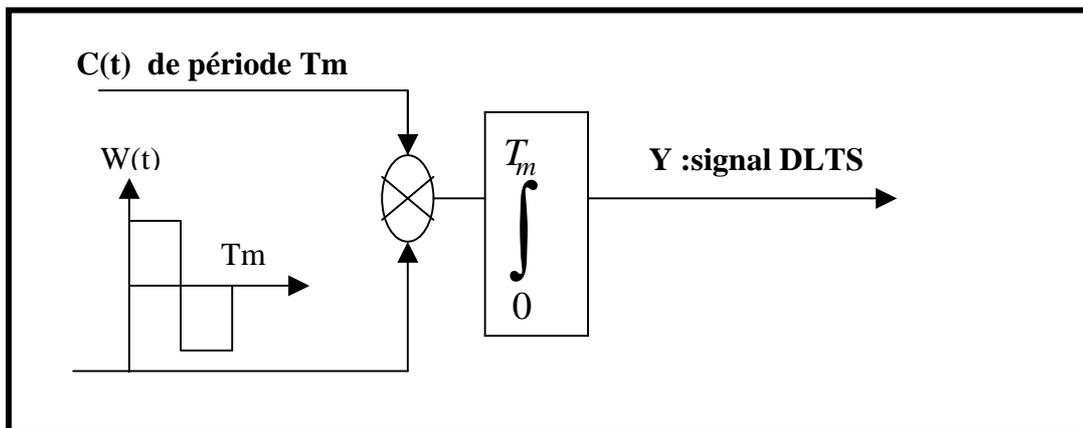


Figure III.14. Schéma synoptique du procédé de détection synchrone appliqué à la spectroscopie DLTS.

A chaque température T , le signal DLTS sera donc fonction du signal de corrélation obtenu à partir du transitoire de capacité $C(t)$ et de la fenêtre $W(t)$ (figure III.14).

Et s'exprime ainsi :

$$Y(t, T) = w(t) * c(t) \quad \text{(III-15)}$$

$$= \frac{1}{T_m} \int_0^{T_m} w(t)c(t)dt \quad (III-16)$$

avec : $w(t) = \begin{cases} 1 & \text{si } 0 \leq t \leq T_m/2 \\ -1 & \text{si } T_m/2 \leq t \leq T_m \end{cases}$

d'après l'équation (II-15) la variation temporelle de transitoire de la capacité a une forme exponentielle :

$$c(t) = \frac{C_0 N_T}{2N_D} [1 - \exp(-e_n t)] \quad (III-17)$$

C_0 : Capacité au repos en déplétion.

N_T : Concentration des pièges.

N_D : Concentration des donneurs.

Après calcul, l'équation (III-16) devient :

$$Y(t, T) = -\frac{C_0 N_T}{2N_D e_n T_m} \left(1 - \exp\left(\frac{-e_n T_m}{2}\right)\right)^2 \quad (III-18)$$

La vitesse d'émission e_{n_pic} correspondant au maximum du spectre DLTS mesuré à T_m sera solution de l'équation suivante :

$$\frac{1}{e_n^2} \left[1 - (2 + e_n T_m) \exp\left(-e_n \frac{T_m}{2}\right)\right] + \frac{1}{e_n^2} [(1 - e_n T_m) \exp(-e_n T_m)] = 0 \quad (III-19)$$

On peut poser $x = e_n T_m$ donc l'équation (III-19) devient :

$$1 - (x + 2) \exp\left(-\frac{x}{2}\right) + (1 + x) \exp(-x) = 0 \quad (III-20)$$

La résolution par la méthode numérique dichotomie de cette équation nous donne :

$$x = 2.513 \quad \text{d'où} \quad e_{n_pic} = 2.513/T_m$$

A partir de l'équation (III-18), la valeur minimale du signal DLTS sera alors :

$$Y_{\min} = -\frac{1}{2.513} \frac{C_0 N_T}{2N_D} \left(1 - \exp\left(-\frac{2.513}{2}\right)\right)^2 = -0.203 \frac{C_0 N_T}{2N_D} \quad (III-21)$$

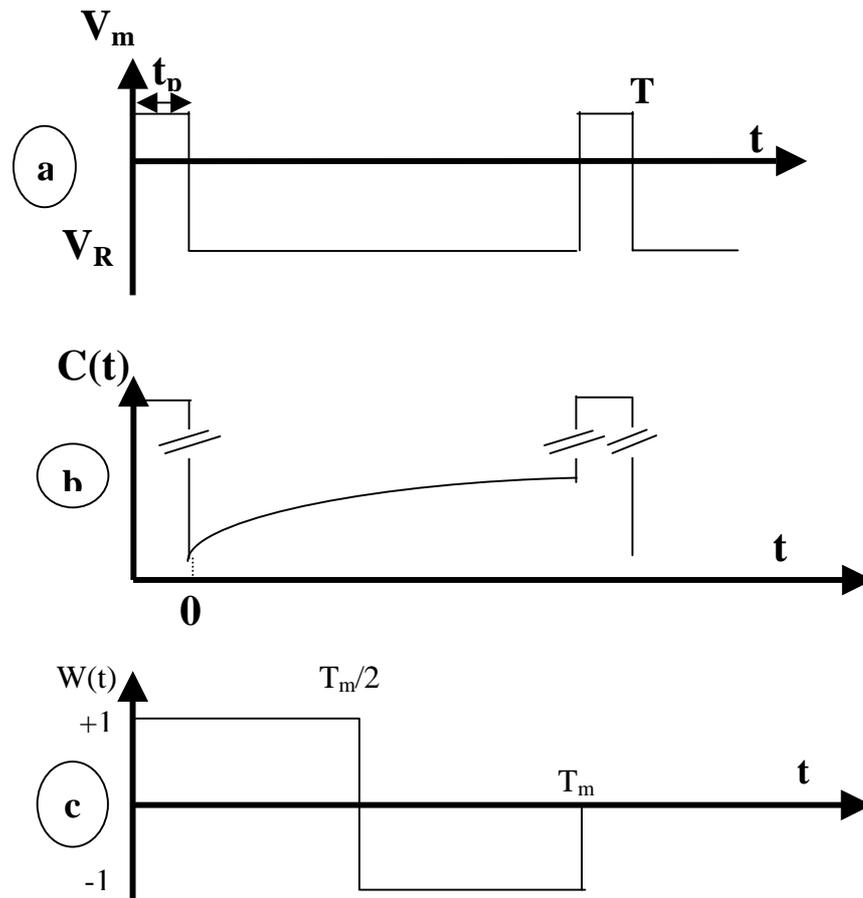


Figure III.15. fonction du signal de corrélation obtenu à partir du transitoire de capacité $C(t)$ et de la fenêtre $W(t)$.

pour éliminer les zones erronées du transitoire causées par les brusques changements de polarité lorsque l'échantillon est soumis à des impulsions de tension, on introduit des temps de retard notés T_{go} (get off time) durant lesquelles les pièges se remplissent et la capacité $C(t)$ est grande (figure III.15). La fonction de corrélation a la forme suivante et s'annule sur une période (figure III.16).

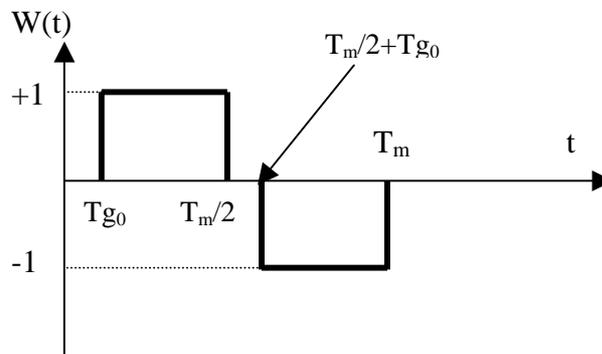


Figure III.16. Signal de corrélation en détection synchrone.

Dans l'appareil de mesure DLS 82, le temps de retard T_{go} estimé par le constructeur vaut :

$$T_{go} = t_p + T_m/20 \approx T_m/20$$

t_p : correspond à la largeur des impulsions excitatrices.

Le signal DLTS sera donc donné par:

$$Y(t,T) = \frac{1}{T_m} \left\{ \int_{T_{go}}^{\frac{T_m}{2}} \frac{C_0 N_T}{2 N_D} (1 - \exp(-e_n t)) dt - \int_{\frac{T_m}{2} + T_{go}}^{T_m} \frac{C_0 N_T}{2 N_D} (1 - \exp(-e_n t)) dt \right\} \quad (III-25)$$

On note:

$$A = \frac{C_0 N_T}{2 N_D}$$

$$Y(t,T) = \frac{A}{e_n T_m} \left\{ -\exp(-e_n T_m) - \exp(-e_n T_{go}) + \exp\left(-e_n \frac{T_m}{2}\right) + \exp\left(-e_n \left(\frac{T_m}{2} + T_{go}\right)\right) \right\} \quad (III-26)$$

Si : $T_{go} = T_m/20$

$$Y(t,T) = -\frac{A}{e_n T_m} \left\{ -\exp(-e_n T_m) - \exp\left(-e_n \frac{T_m}{20}\right) + \exp\left(-e_n \frac{T_m}{2}\right) + \exp\left(-e_n \frac{T_m}{2}\right) \exp\left(-e_n \frac{T_m}{20}\right) \right\} \quad (III-27)$$

$$= -\frac{C_0 N_T}{2 N_D e_n T_m} \left\{ \exp(-e_n T_m) - \exp\left(-e_n \frac{T_m}{2}\right) \left[1 + \exp\left(-e_n \frac{T_m}{20}\right) \right] + \exp\left(-e_n \frac{T_m}{20}\right) \right\} \quad (III-28)$$

La vitesse d'émission e_n pic correspondant au minimum du spectre sera alors solution de :

$$\frac{dY}{dT} = 0 \Leftrightarrow \frac{dY}{de_n} \times \frac{de_n}{dT} = 0 \quad \text{avec} \quad \frac{de_n}{dT} \neq 0 \Rightarrow \frac{dY}{de_n} = 0$$

$$\frac{dY}{de_n} = 0 \Rightarrow \frac{A}{e_n^2 T_m} \left\{ \begin{aligned} & \left((1 + e_n T_m) \exp(-e_n T_m) + \left(1 + \frac{e_n T_m}{20} \right) \exp\left(-\frac{e_n T_m}{20}\right) \right) \\ & - \left[1 + \frac{e_n T_m}{2} + \left(1 + \frac{e_n T_m}{2} + \frac{e_n T_m}{20} \right) \exp\left(-\frac{e_n T_m}{20}\right) \right] \exp\left(-\frac{e_n T_m}{2}\right) \end{aligned} \right\} = 0 \quad (III-29)$$

La figure III.17 présente la fonction du signal de corrélation obtenu à partir du transitoire de capacité $C(t)$ et de la fenêtre $W(t)$ en détection synchrone.

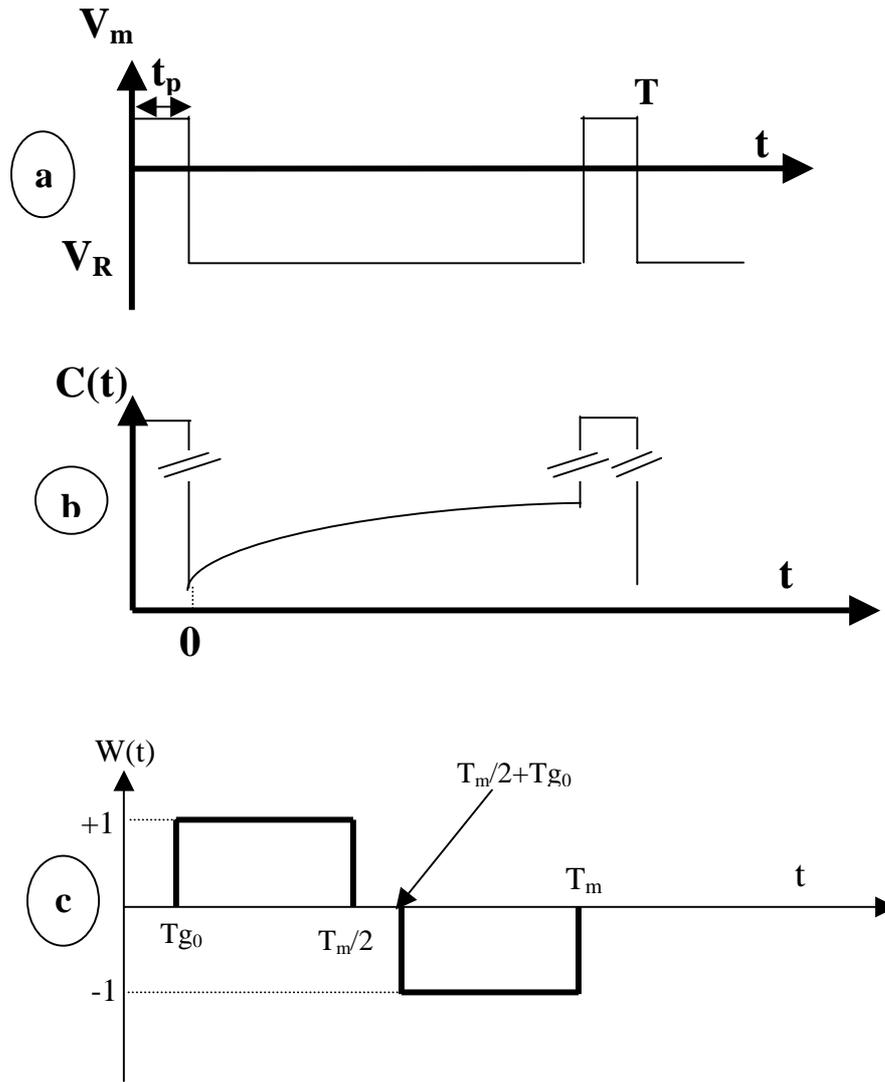


Figure III.17. fonction du signal de corrélation obtenu à partir du transitoire de capacité $C(t)$ et de la fenêtre $W(t)$ en détection synchrone

On pose : $X = e_n T_m$

$$(1+X)\exp(-X) + \left(1 + \frac{X}{20}\right)\exp\left(-\frac{X}{20}\right) - \left[1 + \frac{X}{2} + \left(1 + \frac{X}{2} + \frac{X}{20}\right)\exp\left(-\frac{X}{20}\right)\right]\exp\left(-\frac{X}{2}\right) = 0 \quad (\text{III-30})$$

La solution de cette équation par la méthode dichotomie nous donne :

$$X = 2.27 \quad \text{d'où : } e_{n_pic} = 2.27 / T_m$$

La valeur minimale du signal DLTS sera alors :

$$Y_{\min} = -\frac{C_0 N_T}{2N_D} \frac{1}{2.27} \left\{ \exp(-2.27) - \exp\left(-\frac{2.27}{2}\right) \left[1 + \exp\left(-\frac{2.27}{20}\right) \right] + \exp\left(-\frac{2.27}{20}\right) \right\} \quad (\text{III-31})$$

$$\text{donc : } Y_{\min} = -0.171 \frac{C_0 N_T}{2N_D} \quad (\text{III-32})$$

III.4.2. Méthode d'exploitation des résultats (Arrhénius) :

Le concept de la spectroscopie DLTS est d'étudier la vitesse d'émission des pièges e_n en fonction de la température T . La loi de variation de e_n en fonction de T est donnée par la relation suivante :

$$e_n = K_n T^2 \sigma_n \exp(-\Delta E / k_B T) \quad (\text{III-33})$$

Les paramètres caractéristiques des pièges, c'est-à-dire l'énergie d'activation ΔE et la section efficace de capture σ_n , sont tirés à partir de cette relation.

Le principe de l'analyse consiste à tirer de chaque pic d'un spectre DLTS le couple (e_{n_pic}, T_{max}) , e_{n_pic} étant la vitesse d'émission correspondant à la température T_{max} d'un pic du spectre.

Pour un spectre obtenu avec la méthode Boxcar moyennneur, la vitesse d'émission est donnée par l'équation :

$$e_{n_pic} = \ln(t_2/t_1) / (t_2/t_1) \quad (\text{III-34})$$

Pour un spectre obtenu par la méthode de détection synchrone, la vitesse d'émission est donné par l'équation :

$$e_{n_pic} = X_pic / T_m = X_pic \cdot f_m \quad (\text{III-35})$$

Avec $f_m = 1 / T_m$ est la fréquence de mesure.

En relevant plusieurs spectres pour différents paramètres donnés à la fonction de corrélation (les temps t_1 et t_2 pour la méthode double Boxcar moyennneur, et f_m pour le procédé de détection synchrone), on obtient autant de couples (e_{n_pic}, T_{max}) . A partir de ces valeurs, on trace la droite d'Arrhénius :

$$\ln(e_n / T^2) = f(1000/T) \quad (\text{III-36})$$

Obtenue comme suit :

A partir de l'équation (III-33) on obtient :

$$\frac{e_n}{T^2} = K_n \sigma_n \exp(-\Delta E / k_B T) \quad (\text{III-37})$$

$$\ln\left(\frac{e_n}{T^2}\right) = \ln(K_n \sigma_n) - \frac{\Delta E}{k_B T} \quad (\text{III-38})$$

$$\ln\left(\frac{e_n}{T^2}\right) = \ln(K_n \sigma_n) - \left(\frac{\Delta E}{1000 k_B}\right) \frac{1000}{T} \quad (\text{III-39})$$

D'après l'équation (III-39), la pente de la droite obtenue sera fonction de l'énergie d'activation ΔE et que la valeur de l'ordonnée à l'origine nous permettra de calculer la section efficace de capture σ_n .

Cette méthode d'analyse est donc simple dans son principe mais nécessite un nombre élevé de spectres DLTS pour pouvoir tracer une droite d'Arrhénius avec un bon coefficient de corrélation.

Par exemple dans le cas de la méthode à détection synchrone, on relève la température du maximum du pic DLTS pour chaque fréquence de mesure f_m .

Donc à chaque fréquence de mesure f_m correspond un couple $(e_{n \text{ max}}, T_{\text{max}})$. Le tracé du diagramme d'Arrhénius $\ln\left(\frac{e_{n \text{ max}}}{T_{\text{max}}^2}\right)$ en fonction de $1000/T_{\text{max}}$, permet de déterminer l'énergie d'activation ΔE à partir de la pente de la droite, et la section efficace de capture σ_n à partir de la valeur de l'ordonnée à l'origine.

III.4.3. Caractérisation des défauts par DLTS à détection synchrone (Méthode utilisant un seul spectre):

La caractérisation des défauts par la spectroscopie transitoire des niveaux profonds "DLTS" utilisant la détection synchrone comme fonction de corrélation a été présentée. Depuis son introduction en 1974, l'extraction des paramètres caractérisant les niveaux profonds prévoit l'enregistrement d'un nombre assez important de spectres, ce qui nécessite un nombre équivalent de balayage en température. Au lieu de tenir compte uniquement de la vitesse d'émission au pic DLTS dans la méthode d'exploitation classique de Lang [14], nous avons développé un programme permettant de calculer les vitesses d'émission « e_n » à plusieurs points d'un seul spectre, et de calculer avec précision les paramètres du niveau profond. Le principal avantage de cette méthode est l'enregistrement d'un seul spectre au lieu de plusieurs.

III.4.3.1. Principe de la méthode :

Le but essentiel de l'analyse du spectre DLTS est de déterminer l'énergie d'activation et la section efficace de capture des niveaux profonds.

La méthode classique utilise plusieurs spectres DLTS, chaque spectre correspond à une fréquence de mesure est obtenu par un balayage en température. Pour chaque fréquence, à la température correspondante au maximum du pic, on calcule la vitesse d'émission $e_{n_pic} = 2.27 \times f_m$. Ensuite les deux paramètres (énergie d'activation et section efficace de capture) sont calculés par le tracé du diagramme d'Arrhénius qui représente $\ln(e_{n_pic}/T_{\text{max}}^2) = f(1000/T_{\text{max}})$. Cette méthode d'analyse est lente et moins précise du fait que seul la position du pic est prise en considération.

L'objectif principal de notre travail est l'extraction des paramètres du défaut (l'énergie d'activation ΔE et la section efficace de capture σ_n) en proposant une méthode qui utilise un seul spectre DLTS obtenu sur un système utilisant la détection synchrone.

Ce travail était la suite de ceux effectués précédemment [16]. Pour cela, nous avons réalisé un programme qui, à partir d'un seul spectre DLTS, où l'énergie d'activation et la section efficace de capture caractérisant le défaut peuvent être calculées. Ce programme fait appel à d'autres sous-programmes pour l'analyse du fichier de données qui contient les valeurs du signal DLTS « Y » avec leur température correspondante « T ».

En utilisant un seul spectre DLTS, on cherche la valeur du pic qui correspond à (Y_{\min}), et la température correspondante, ensuite on calcule la vitesse d'émission qui lui correspond. A partir du même spectre, d'autres points peuvent être choisis de telle sorte que leurs valeurs dépendent de la valeur du pic. Connaissant leurs températures, on calcule les vitesses d'émissions correspondantes. De la droite d'Arrhénius, l'énergie d'activation et la section efficace de capture sont calculées.

Nous pouvons choisir un nombre impair de points, dans notre travail on se limite à neuf points, choisis au voisinage du pic.

On a pris les valeurs suivantes :

$$\frac{1}{2}Y_{\min}, \frac{5}{8}Y_{\min}, \frac{3}{4}Y_{\min}, \frac{7}{8}Y_{\min}, Y_{\min}$$

en général αY_{\min} , avec $\alpha = \left\{ \frac{1}{2}, \frac{5}{8}, \frac{3}{4}, \frac{7}{8}, 1 \right\}$

En considérant ces cinq valeurs, on a neuf points sur le spectre (Figure III.18).

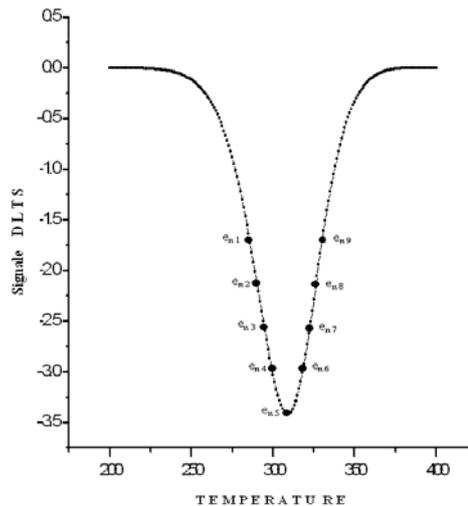


figure III.18. Le choix des points sur un signal DLTS ($f_m = 5\text{Hz}$).

III.4.3.2. Calcul des vitesses d'émissions :

a) Influence de T_{go} sur X ($X = e_n \cdot f_m$):

Nous commençons notre travail par l'étude de l'influence du temps de retard T_{go} (get off time) sur la valeur de la vitesse d'émission correspondant au pic DLTS (e_{n_pic}), et par conséquent sur X_{pic} ($X = e_{n_pic} / f_m$).

En utilisant la formule (III-27) et en prenant la fréquence $f_m = 5\text{Hz}$, pour les différentes valeurs de T_{go} et en posant $X = e_n T_m$, la solution de l'équation (III-28) par la méthode numérique "dichotomie", on a:

$T_{go} = T_m/5$	—————>	$X = 1.821$
$T_{go} = T_m/10$	—————>	$X = 2.083$
$T_{go} = T_m/15$	—————>	$X = 2.200$
$T_{go} = T_m/20$	—————>	$X = 2.2667$
$T_{go} = T_m/25$	—————>	$X = 2.309$
$T_{go} = T_m/30$	—————>	$X = 2.340$

Nous remarquons que lorsque T_{go} diminue, la valeur de X_{pic} augmente et par conséquent e_{n_pic} augmente aussi.

Notre étude sera faite sur le système "DLS-82" où le concepteur de cet appareil prévoit que $T_{go} \approx T_m/20$, ce qui correspond à $X = 2.27$.

b) Calcul des vitesses d'émission e_n :

L'équation du signal DLTS (III-30) s'écrit :

$$Y = -\frac{A}{X} \left[\exp(-X) - \exp\left(-\frac{X}{2}\right) \right] \left[1 + \exp\left(-\frac{X}{20}\right) \right] + \exp\left(-\frac{X}{20}\right) \quad \text{(III-40)}$$

La solution de cette équation nous donne :

$$Y_{min} = -0.171 \text{ A}$$

Avec: $A = C_0 N_T / 2 N_D$ et $X = e_n T_m$

Cette équation est donnée pour le cas de $Y = \alpha Y_{min}$, elle est généralisée comme suit :

$$\exp(-X) - \exp\left(-\frac{X}{2}\right) \left[1 + \exp\left(-\frac{X}{20}\right) \right] + \exp\left(-\frac{X}{20}\right) - \alpha \times 0.171 \times X = 0 \quad \text{(III-41)}$$

Nous résolvons cette équation par la méthode dichotomie pour différentes valeurs de α et pour chaque valeur, on calcule les deux racines de l'équation (à part le pic qui correspond à $\alpha = 1$ on trouve une seule racine), ensuite on calcule les vitesses d'émission par l'équation :

$$e_{ni} = X_i \cdot f_m$$

- *Calcul pour $\alpha = 1/2$:*

$\alpha = 1/2$ correspond aux vitesses d'émissions e_{n1} et e_{n9} qui sont obtenues des racines X_1 et X_9 de l'équation suivante :

$$Y = -\frac{1}{2}Y_{\min}$$

de l'équation (III-41) on trouve :

$$\exp(-X) - \exp\left(-\frac{X}{2}\right) \left[1 + \exp\left(-\frac{X}{20}\right)\right] + \exp\left(-\frac{X}{20}\right) - \frac{0.171}{2}X = 0 \quad (\text{III-42})$$

donc :

$$e_{n1} = X_1 \cdot f_m \quad \text{et} \quad e_{n9} = X_9 \cdot f_m$$

- *Calcul pour $\alpha = 5/8$:*

$\alpha = 5/8$ correspond aux vitesses d'émissions e_{n2} et e_{n8} qui sont obtenues des racines X_2 et X_8 de l'équation suivante :

$$Y = -\frac{5}{8}Y_{\min}$$

ce qui donne de l'équation (III-41) :

$$\exp(-X) - \exp\left(-\frac{X}{2}\right) \left[1 + \exp\left(-\frac{X}{20}\right)\right] + \exp\left(-\frac{X}{20}\right) - \frac{5}{8} \times 0.171 \times X = 0 \quad (\text{III-43})$$

donc :

$$e_{n2} = X_2 \cdot f_m \quad \text{et} \quad e_{n8} = X_8 \cdot f_m$$

- *Calcul pour $\alpha = 3/4$:*

$\alpha = 3/4$ correspond aux vitesses d'émissions e_{n3} et e_{n7} qui sont obtenues des racines X_3 et X_7 de l'équation suivante :

$$Y = -\frac{3}{4}Y_{\min}$$

ce qui donne de l'équation (III-41) :

$$\exp(-X) - \exp\left(-\frac{X}{2}\right) \left[1 + \exp\left(-\frac{X}{20}\right)\right] + \exp\left(-\frac{X}{20}\right) - \frac{3}{4} \times 0.171 \times X = 0 \quad (\text{III-44})$$

donc :

$$e_{n3} = X_3 \cdot f_m \quad \text{et} \quad e_{n7} = X_7 \cdot f_m$$

- *Calcul pour $\alpha = 7/8$:*

$\alpha = 7/8$ correspond aux vitesses d'émissions e_{n4} et e_{n6} qui sont obtenues des racines X_4 et X_6 de l'équation suivante :

$$Y = -\frac{7}{8}Y_{\min}$$

ce qui donne de l'équation (III-41) :

$$\exp(-X) - \exp\left(-\frac{X}{2}\right) \left[1 + \exp\left(-\frac{X}{20}\right)\right] + \exp\left(-\frac{X}{20}\right) - \frac{7}{8} \times 0.171 \times X = 0 \quad (\text{III-45})$$

donc :

$$e_{n4} = X_4 \cdot f_m \quad \text{et} \quad e_{n6} = X_6 \cdot f_m$$

- Calcul pour $\alpha = 1$:

$\alpha = 1$ correspond à la vitesse d'émission e_{n5} (le point du pic), et qui est obtenue de la racine X_5 de l'équation suivante :

$$Y = -Y_{\min}$$

ce qui donne de l'équation (III-41) :

$$\exp(-X) - \exp\left(-\frac{X}{2}\right) \left[1 + \exp\left(-\frac{X}{20}\right)\right] + \exp\left(-\frac{X}{20}\right) - 0.171 \times X = 0 \quad (\text{III-46})$$

donc :

$$e_{n5} = X_5 \cdot f_m$$

Les résultats de l'analyse sont résumés dans le tableau suivant :

α	Les vitesses d'émissions	
1/2	$e_{n1} = X_1 \cdot f_m$	$e_{n9} = X_9 \cdot f_m$
5/8	$e_{n2} = X_2 \cdot f_m$	$e_{n8} = X_8 \cdot f_m$
3/4	$e_{n3} = X_3 \cdot f_m$	$e_{n7} = X_7 \cdot f_m$
7/8	$e_{n4} = X_4 \cdot f_m$	$e_{n6} = X_6 \cdot f_m$
1	$e_{n5} = X_5 \cdot f_m$	

Tableau (III-3)

c)- Calcul des températures T_i :

A partir du fichier de données, qui contient les valeurs du signal DLTS, $Y(T)$, il est nécessaire de connaître les valeurs T_i correspondant aux valeurs : $\alpha \times Y_{\min}$, (où Y_{\min} est l'amplitude maximale du signal DLTS).

Les températures T_i sont classées le tableau(III-4).

α	Températures T_i	
1/2	T_1	T_9
5/8	T_2	T_8
3/4	T_3	T_7
7/8	T_4	T_6
1	T_5	

Tableau (III-4)

III.4.3.3. Calcul de la droite d'Arrhénius :

A partir de l'équation (III-33) on obtient :

$$e_{ni} = K_n \sigma_n T_i^2 \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T_i}\right) \quad \text{(III-47)}$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{e_{ni}}{T_i^2}\right) = \ln(K_n \sigma_n) - \left(\frac{\Delta E}{1000 k_B}\right) \frac{1000}{T_i} \quad \text{(III-48)}$$

$$\Rightarrow \text{Ln}\left(\frac{e_{ni}}{T_i^2}\right) = f\left(\frac{1000}{T_i}\right) \quad \text{(III-49)}$$

L'équation (III-47) est de la forme :

$$y_i = A + Bx_i$$

avec :

$$y_i = \text{Ln}\left(\frac{e_{ni}}{T_i^2}\right) \quad \text{(III-50)}$$

$$A = \text{Ln}(K_n \sigma_n) \quad \text{(III-51)}$$

$$B = -\frac{\Delta E}{1000 k_B} \quad \text{(III-52)}$$

$$x_i = \frac{1000}{T_i} \quad \text{(III-53)}$$

On calcule les valeurs de x_i et y_i , et on applique la méthode des moindres carrés pour calculer les valeurs de A et B, puis on déduit l'énergie d'activation et la section efficace de capture à partir des équations (III-51) et (III-52) :

$$A = \text{Ln}(K_n \sigma_n) \Rightarrow \sigma_n = \frac{\exp(A)}{K_n} \quad [\text{m}^2] \quad \text{(III-54)}$$

$$B = -\frac{\Delta E}{1000 k_B} \Rightarrow \Delta E = -\frac{1000 B k_B}{1,6 \cdot 10^{-19}} \quad [\text{eV}] \quad \text{(III-55)}$$

III.4.3.4. Application de la méthode :

a)- Application de la méthode sur spectre simulé :

Afin de valider notre programme, nous avons utilisé des spectres DLTS simulés en fixant les paramètres ΔE (énergie d'activation), σ_n (section efficace de capture) et A ($A = C_0 N_T / 2N_D$).

Notre but, est d'essayer de retrouver les valeurs des paramètres fixés ($\Delta E, \sigma_n$) par la méthode d'analyse des spectres classique et la méthode d'analyse à un seul spectre que nous proposons.

De l'équation (III-39) l'expression du signal DLTS est :

$$Y = -\frac{A}{X} \left[\exp(-X) - \exp\left(-\frac{X}{2}\right) \left[1 + \exp\left(-\frac{X}{20}\right) \right] + \exp\left(-\frac{X}{20}\right) \right]$$

En prenant les paramètres suivants :

- $\Delta E = 0.45$ [ev]
- $\sigma_n = 10^{-17}$ [cm²]
- $A = 20$

La figure III.19 montre les spectres DLTS calculés pour différentes fréquences.

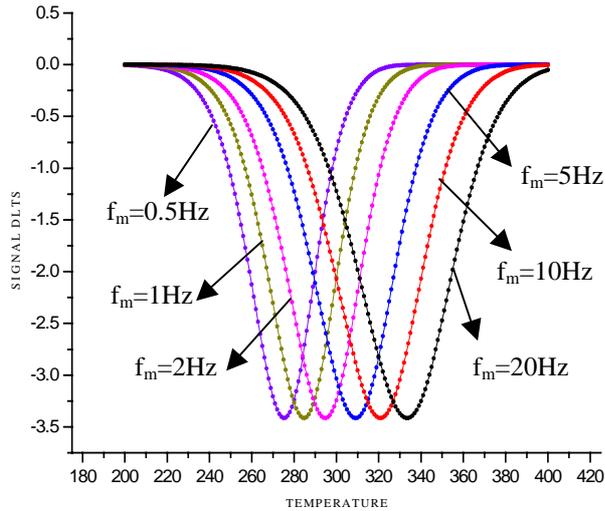


Figure III.19. Les spectres DLTS calculés pour différentes fréquences.

➤ Analyse par la méthode classique :

On cherche les températures des pics T_{pic} puis on calcule les vitesses d'émissions correspondantes $e_{n\ pic}$ pour différentes fréquences.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau (III-5).

f	T_{pic}	e_{n pic}	1000/T_{pic}	Ln (e_{n pic} / T_{pic}²)
0.5	275	1.1333	4.4843	-10.6891
1	285	2.2667	4.3478	-10.0577
2	295	4.5335	4.2194	-9.4246
5	309	11.3339	4.0322	-8.5990
10	321	22.6679	3.9062	-7.9694
20	333	45.3359	3.7735	-7.3453

Tableau (III-5)

La figure III.20 représente le diagramme d'Arrhénius obtenu :

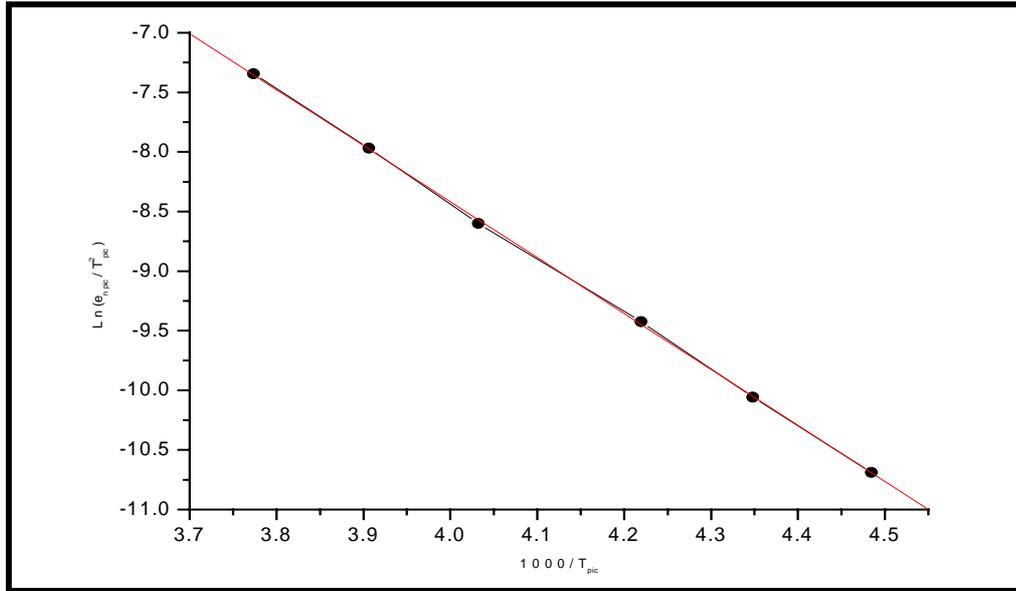


Figure III.20. Le diagramme d'Arrhénius (Méthode utilisée plusieurs spectres DLTS).

En appliquant la méthode des moindres carrés on obtient :

- $\sigma_n = 1.050 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$.
- $\Delta E = 0.451 \text{ eV}$.

b) Analyse par la méthode proposée (Méthode utilisant un seul spectre DLTS):

En prenant $f_m = 5 \text{ Hz}$ le spectre DLTS obtenu est présenté sur la figure III.18.

On calcule les vitesses d'émissions et leurs températures correspondantes pour les différentes valeurs de α , Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau (III-6).

X_i	T_i	e_{ni}	$1000/T_i$	$\text{Ln}(e_{ni} / T_i^2)$
0.4890	286	2.4450	3.4965	-10.4179
0.6693	290	3.3466	3.4482	-10.1318
0.9007	295	4.5039	3.3898	-9.8689
1.2370	299	6.1850	3.3444	-9.5787
2.2667	309	11.3339	3.2362	-9.0388
7.5690	330	37.8453	3.0303	-7.9646
6.1498	326	30.7491	3.0674	-8.1479
4.9823	323	24.9115	3.0959	-8.3399
3.9026	318	19.5130	3.1446	-8.5530

Tableau (III-6)

On trace la droite d'Arrhénius (figure III.21) :

$$\text{Ln}(e_n/T^2) = f(1000/T)$$

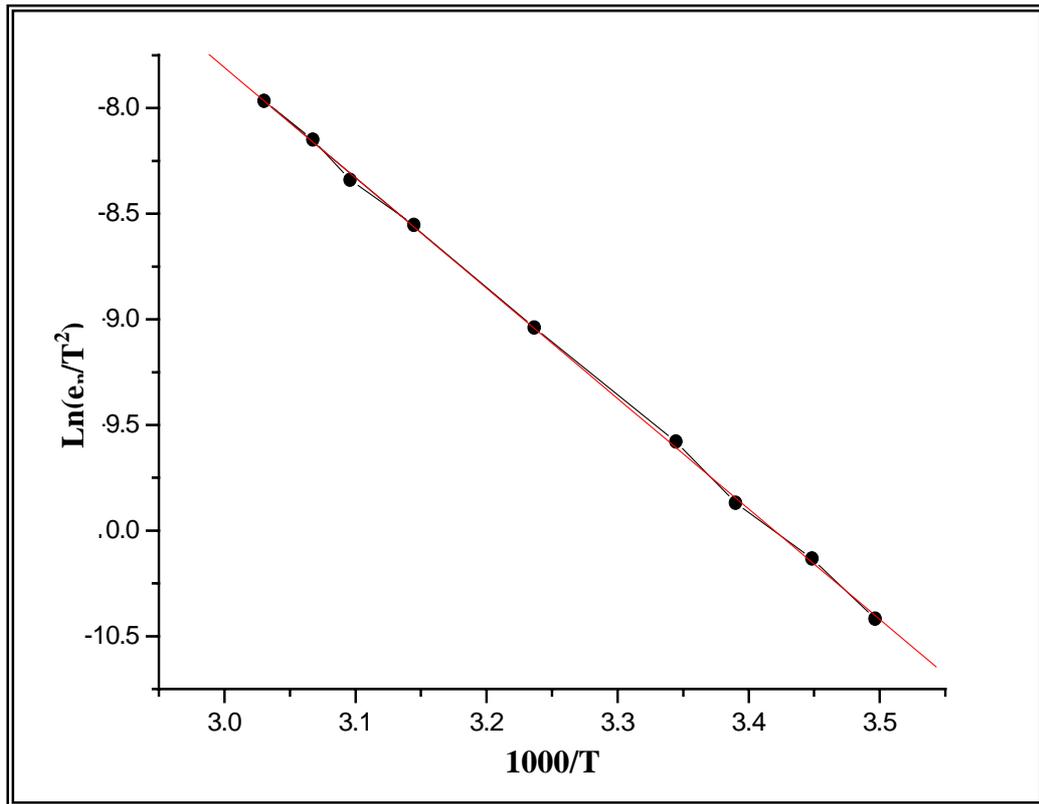


Figure III.21. La droite d'Arrhénius (Méthode utilisé un seul spectre DLTS)

En appliquant la méthode des moindres carrés on obtient :

- $\sigma_n = 1.028 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$
- $\Delta E = 0.45 \text{ eV}$

c) Comparaison des résultats obtenus par les deux méthodes :

- **Les résultats obtenus :**
- Méthode classique utilisant des spectres pour différentes fréquences :
 - $\sigma_{n_{cal}} = 1.05 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$.
 - $\Delta E_{cal} = 0.451 \text{ eV}$.
- Méthode utilisant un seul spectre :
 - $\sigma_{n_{cal}} = 1.028 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$.
 - $\Delta E_{cal} = 0.45 \text{ eV}$.

On remarque que les résultats obtenus par les deux méthodes sont pratiquement les mêmes supposés précédemment ($\sigma_{n_{Th}} = 10^{-17} \text{ cm}^2$, $\Delta E_{Th} = 0.45 \text{ eV}$).

Afin de mieux estimer nos résultats, nous avons appliqué notre programme sur des spectres DLTS simulés pour différents couples de paramètres ($\Delta E, \sigma_n$).

- 1- $\sigma_n = 10^{-18} \text{ cm}^2$ $\Delta E = 0.3$ eV
- 2- $\sigma_n = 10^{-17} \text{ cm}^2$ $\Delta E = 0.35$ eV
- 3- $\sigma_n = 10^{-16} \text{ cm}^2$ $\Delta E = 0.4$ eV
- 4- $\sigma_n = 10^{-17} \text{ cm}^2$ $\Delta E = 0.45$ eV
- 5- $\sigma_n = 10^{-15} \text{ cm}^2$ $\Delta E = 0.5$ eV
- 6- $\sigma_n = 10^{-16} \text{ cm}^2$ $\Delta E = 0.55$ eV
- 7- $\sigma_n = 10^{-15} \text{ cm}^2$ $\Delta E = 0.6$ eV

Le tableau (III-7) suivant résume les résultats obtenus par la méthode classique:

	1	2	3	4	5	6	7
σ_n théorique (cm^2)	10^{-18}	10^{-17}	10^{-16}	10^{-17}	10^{-15}	10^{-16}	10^{-15}
σ_n calculé (cm^2)	1.07 * 10^{-18}	0.8 * 10^{-17}	1.25 * 10^{-16}	1.05 * 10^{-17}	1.01 * 10^{-15}	1.17 * 10^{-16}	0.99 * 10^{-15}
ΔE théorique (eV)	0.3	0.35	0.4	0.45	0.5	0.55	0.6
ΔE calculé (eV)	0.301	0.345	0.405	0.451	0.500	0.554	0.600

Tableau (III-7)

- Résultats obtenus par la méthode proposée (plusieurs fréquences) :

On cherche de comparer entre les valeurs pour les différents couples de paramètres ($\Delta E, \sigma_n$) pour les deux méthodes (la méthode classique utilisant des spectres pour différentes fréquences et la méthode utilisant un seul spectre).

Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux III-8 et III-9.

Nous remarquons que les résultats de calcul obtenus par les deux méthodes sont proches, et pratiquement les mêmes supposées pour le calcul des spectres.

Nous essayons d'appliquer ce programme sur des spectres expérimentaux.

f = 0.5 Hz				f = 1 Hz				f = 2 Hz			
σ_n théorique (cm ²)	σ_n calculé (cm ²)	ΔE théorique (ev)	ΔE calculé (ev)	σ_n théorique (cm ²)	σ_n calculé (cm ²)	ΔE théorique (ev)	ΔE calculé (ev)	σ_n théorique (cm ²)	σ_n calculé (cm ²)	ΔE théorique (ev)	ΔE calculé (ev)
10 ⁻¹⁸	1.420 10 ⁻¹⁸	0.3	0.306	10 ⁻¹⁸	1.210 10 ⁻¹⁸	0.3	0.303	10 ⁻¹⁸	0.975 10 ⁻¹⁸	0.3	0.299
10 ⁻¹⁷	0.975 10 ⁻¹⁷	0.35	0.349	10 ⁻¹⁷	1.150 10 ⁻¹⁷	0.35	0.352	10 ⁻¹⁷	0.975 10 ⁻¹⁷	0.35	0.349
10 ⁻¹⁶	0.933 10 ⁻¹⁶	0.4	0.398	10 ⁻¹⁶	1.130 10 ⁻¹⁶	0.4	0.402	10 ⁻¹⁶	0.751 10 ⁻¹⁶	0.4	0.394
10 ⁻¹⁷	0.908 10 ⁻¹⁷	0.45	0.447	10 ⁻¹⁷	1.036 10 ⁻¹⁷	0.45	0.450	10 ⁻¹⁷	0.918 10 ⁻¹⁷	0.45	0.447
10 ⁻¹⁵	1.052 10 ⁻¹⁵	0.5	0.501	10 ⁻¹⁵	0.793 10 ⁻¹⁵	0.5	0.494	10 ⁻¹⁵	1.012 10 ⁻¹⁵	0.5	0.500
10 ⁻¹⁶	0.745 10 ⁻¹⁶	0.55	0.542	10 ⁻¹⁶	0.823 10 ⁻¹⁶	0.55	0.544	10 ⁻¹⁶	0.997 10 ⁻¹⁶	0.55	0.550
10 ⁻¹⁵	0.693 10 ⁻¹⁵	0.6	0.590	10 ⁻¹⁵	0.870 10 ⁻¹⁵	0.6	0.596	10 ⁻¹⁵	0.776 10 ⁻¹⁵	0.6	0.593

Tableau III.8

f = 5 Hz				f = 10 Hz				f = 20 Hz			
σ_n théorique (cm ²)	σ_n calculé (cm ²)	ΔE théorique (ev)	ΔE calculé (ev)	σ_n théorique (cm ²)	σ_n calculé (cm ²)	ΔE théorique (ev)	ΔE calculé (ev)	σ_n théorique (cm ²)	σ_n calculé (cm ²)	ΔE théorique (ev)	ΔE calculé (ev)
10 ⁻¹⁸	0.974 10 ⁻¹⁸	0.3	0.299	10 ⁻¹⁸	0.918 10 ⁻¹⁸	0.3	0.298	10 ⁻¹⁸	0.983 10 ⁻¹⁸	0.3	0.299
10 ⁻¹⁷	1.170 10 ⁻¹⁷	0.35	0.353	10 ⁻¹⁷	0.941 10 ⁻¹⁷	0.35	0.348	10 ⁻¹⁷	0.919 10 ⁻¹⁷	0.35	0.348
10 ⁻¹⁶	0.874 10 ⁻¹⁶	0.4	0.397	10 ⁻¹⁶	1.316 10 ⁻¹⁶	0.4	0.405	10 ⁻¹⁶	0.935 10 ⁻¹⁶	0.4	0.398
10 ⁻¹⁷	1.028 10 ⁻¹⁷	0.45	0.450	10 ⁻¹⁷	1.103 10 ⁻¹⁷	0.45	0.452	10 ⁻¹⁷	1.018 10 ⁻¹⁷	0.45	0.452
10 ⁻¹⁵	0.833 10 ⁻¹⁵	0.5	0.495	10 ⁻¹⁵	0.883 10 ⁻¹⁵	0.5	0.496	10 ⁻¹⁵	0.934 10 ⁻¹⁵	0.5	0.498
10 ⁻¹⁶	0.899 10 ⁻¹⁶	0.55	0.546	10 ⁻¹⁶	1.041 10 ⁻¹⁶	0.55	0.551	10 ⁻¹⁶	0.920 10 ⁻¹⁶	0.55	0.547
10 ⁻¹⁵	0.913 10 ⁻¹⁵	0.6	0.597	10 ⁻¹⁵	0.804 10 ⁻¹⁵	0.6	0.593	10 ⁻¹⁵	0.849 10 ⁻¹⁵	0.6	0.595

Tableau III.9

• **Application de la méthode proposée sur spectres expérimentaux:**

On a appliqué la méthode proposée précédemment sur des spectres expérimentaux que représente la figure III.22 :

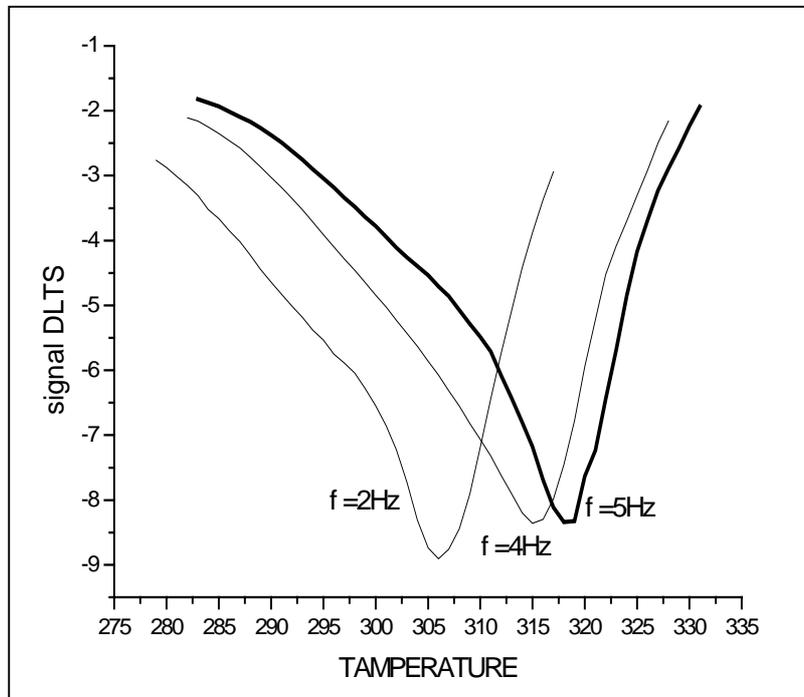


Figure III.22. Les spectres DLTS mesurés à les fréquences $f=2\text{Hz}$, $f=4\text{Hz}$ et $f=5\text{Hz}$.

On remarque que pour la fréquence 5 Hz le pic n'est pas symétrique comme celui de 2Hz et 4Hz, et en appliquant sur les fichiers expérimentaux correspondant à ces courbes on a trouvé les résultats suivants :

$f = 2 \text{ Hz} :$	$f = 4 \text{ Hz}:$	$f = 5 \text{ Hz} :$
$\sigma_n = 4.94 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2$	$\sigma_n = 8.39 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2$	$\sigma_n = 1.67 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$
$\Delta E = 0.872 \text{ eV}$	$\Delta E = 0.830 \text{ eV}$	$\Delta E = 1.043 \text{ eV}$

On constate que le programme que nous proposons est valable pour un spectre ayant un pic symétrique seulement. Pour un signal ayant un pic non symétrique, il faut le décomposer en un signal multi-exponentiel, et ce calcul est actuellement en perspective.

III.5. Conclusion :

En première partie de ce chapitre, l'étude a été consacré à l'extraction des paramètres de pièges par analyse de la dispersion en fréquence de la conductance parallèle. A priori, la

localisation des centres d'impuretés est difficile. D'après l'analyse des résultats obtenus le modèle considéré est celui utilisé par modèle RSH (Read Schokley Hall) à deux niveaux pièges.

Plusieurs circuits équivalents ont été proposés comme représentation à faibles signaux alternatifs pour une structure MIS en régime de déplétion. Après avoir étudié nos résultats expérimentaux, nous avons remarqué que le diagramme de Nyquist mesuré sur notre structure présente un arc de cercle ou deux arcs de cercle selon les conditions expérimentales de mesure.

Afin de choisir le modèle adéquat à notre structure, nous avons procédé à la simulation des différents circuits équivalents en représentant sur le plan complexe de Nyquist les différents diagrammes de l'impédance.

Le calcul de simulation que nous avons effectué pour notre structure a été fait en deux étapes. En première étape, nous calculons G_p/ω en fonction de ω afin d'extraire le paramètre de circuit équivalent. En deuxième étape, un calcul de la partie réelle et imaginaire en fonction de ω nous permet de faire une comparaison avec le diagramme de Nyquist mesuré.

La mesure d'impédance dans différentes conditions permet de comprendre des phénomènes de piégeage à l'interface. Une étude de l'influence des paramètres du circuit équivalents par simulation nous a permis de choisir le modèle de Schokley – Read et Hall à deux niveaux pièges. En introduisant les paramètres du circuit SRH à deux niveaux pièges à l'interface obtenus par optimisation, nous avons trouvé un accord entre les résultats expérimentaux et ceux calculés.

En seconde partie, nous avons proposé une méthode d'extraction des paramètres caractérisant les pièges (énergie d'activation et section efficace de capture) utilisant un seul spectre DLTS mesuré pour une fréquence donnée f_m utilisant 9 points de mesure. Nous avons développé un programme qui fait appel à plusieurs sous-programmes et permettant de calculer les vitesses d'émissions e_n en plusieurs points du spectre et extraire l'énergie d'activation et la section efficace de capture. Ce logiciel a été testé sur des spectres simulés et expérimentaux.

Références - Chapitre III

- [1] Théodore NGUYEN, Thèse de Doctorat , INSA de Lyon (France), 2009.
- [2] Busseret, N. Baboux, C. Plossu et al., " Ultra fast full quantum Capacitance and Current-Voltage calculations of MOS capacitors ", Proceedings ULIS, 7th European workshop on ultimate integration of silicon – Grenoble, pp. 169-172, 2006
- [3] E. H. Nicollian and J. R. Brews, “MOS physics and technology”, New York Wiley 1982.
- [4] A. Vappaille, R. Castagné, “ Dispositifs et circuits intégrés semiconducteurs ”, Physique et technologie Dunod 1987.
- [5] M. Lumbreras, Thèse de Doctorat Es-Sciences Physiques, Université de Metz (France), 1987.
- [6] A. M. Goodman, J.Appl.Phys, 43 (1963) 2.
- [7] R. H. Williams, E. H. Rhoderich “ Metal-Semiconductor Contacts ”, Clarendon, Press-Oxford-1988.
- [8] A. M. Coweley et S. M. Sze, J. Appl. Phys. 36 (1965) 3212.
- [9] P. Klopfenstein, G. Bastide, M. Rouzeyre, M. Gendry and J. Durand, J. Appl. Phys., 63 (1988) 50.
- [10] B. Bouchikhi, Semicond. Sci. Technol., 1(2) (1986) 143.
- [11] B. Bouchikhi, S. Ravelet, Thin Solid Films, 150(2) (1987) 227.
- [12] B. Bouchikhi, Thèse de Doctorat , Université de Nancy (France),1988.
- [13] E. J. Miller, J. Appl. Phys. 87(11) (2000) 8070.
- [14] D.V. Lang, J. Appl. Phys, 45(7) (1974) 3023.
- [15] Kimmerling, J. Appl. Phys. 45 (1974) 1839.
- [16] E . Losson, Thèse de doctorat, Université de Metz (France), 1992.

Chapitre IV

Caractérisation des couches électrodéposées de ZnO

IV.1.Introduction

Nous décrirons dans ce chapitre la morphologie de ces dépôts à l'aide des différentes techniques de caractérisation structurale et morphologique présentées au chapitre II. Une attention particulière est portée sur les types de croissance, à savoir la réalisation d'arbres fractals ou de couche continue.

Ce chapitre s'articule autour de quatre points :

- Les conditions de réalisation des couches de zinc ainsi que les effets de la variation de la densité de courant avec la croissance électrochimique.
- L'évaluation de la taille des grains constituant les dépôts de zinc : il s'agit de mettre en évidence la nanostructure des couches minces obtenues.
- L'étude de la composition chimique et structurale du matériau électrodéposé : nous déterminerons la structure et les différentes phases formées.
- La caractérisation des couches minces de zinc oxydées en analysant les paramètres opératoires menant à la formation d'oxydes de zinc en vue de l'application comme capteurs de gaz en fonction de la température de recuit sous atmosphère ambiante.

Cette étude a été menée dans l'optique de réaliser des capteurs sensibles aux molécules réductrices de gaz CO. Nous commençons cette étude par l'examen du substrat ayant reçu un flash d'or servant d'accrochage aux dépôts.

IV.2.Etude du substrat

Pour permettre la récupération des couches minces de zinc, nous avons indiqué que le substrat devait recevoir une couche d'accrochage. L'or, qui présente une quasi-inoxydation sous atmosphère ambiante, s'est révélé être le meilleur matériau. Une couche d'épaisseur comprise entre 0,5 et 3 nm répond à ce cahier de charge. Lorsque cette épaisseur est supérieure à 3 nm, la conductibilité de la couche d'or devient non négligeable par rapport à celle de l'électrolyte. Une partie importante du courant passe alors dans la couche d'or, entraînant un court-circuit rapide, en conséquence aucune croissance n'est observée.

La figure IV.1 présente des images en Microscopie Electronique à Transmission (MET) pour plusieurs épaisseurs de flash d'or « e ». Les figures IV.1.(a, b et c) montrent que ces dépôts sont constitués de nanoagrégats d'or non percolés : il n'y a aucun chemin électrique entre l'anode et la cathode. Ainsi, lorsque la croissance électrolytique est en place, la quasi-totalité du courant

passé à travers l'électrolyte. Sur la figure IV.1.d, un début de coalescence est observé conduisant à une percolation de la couche d'or. Il en résulte un court-circuit.

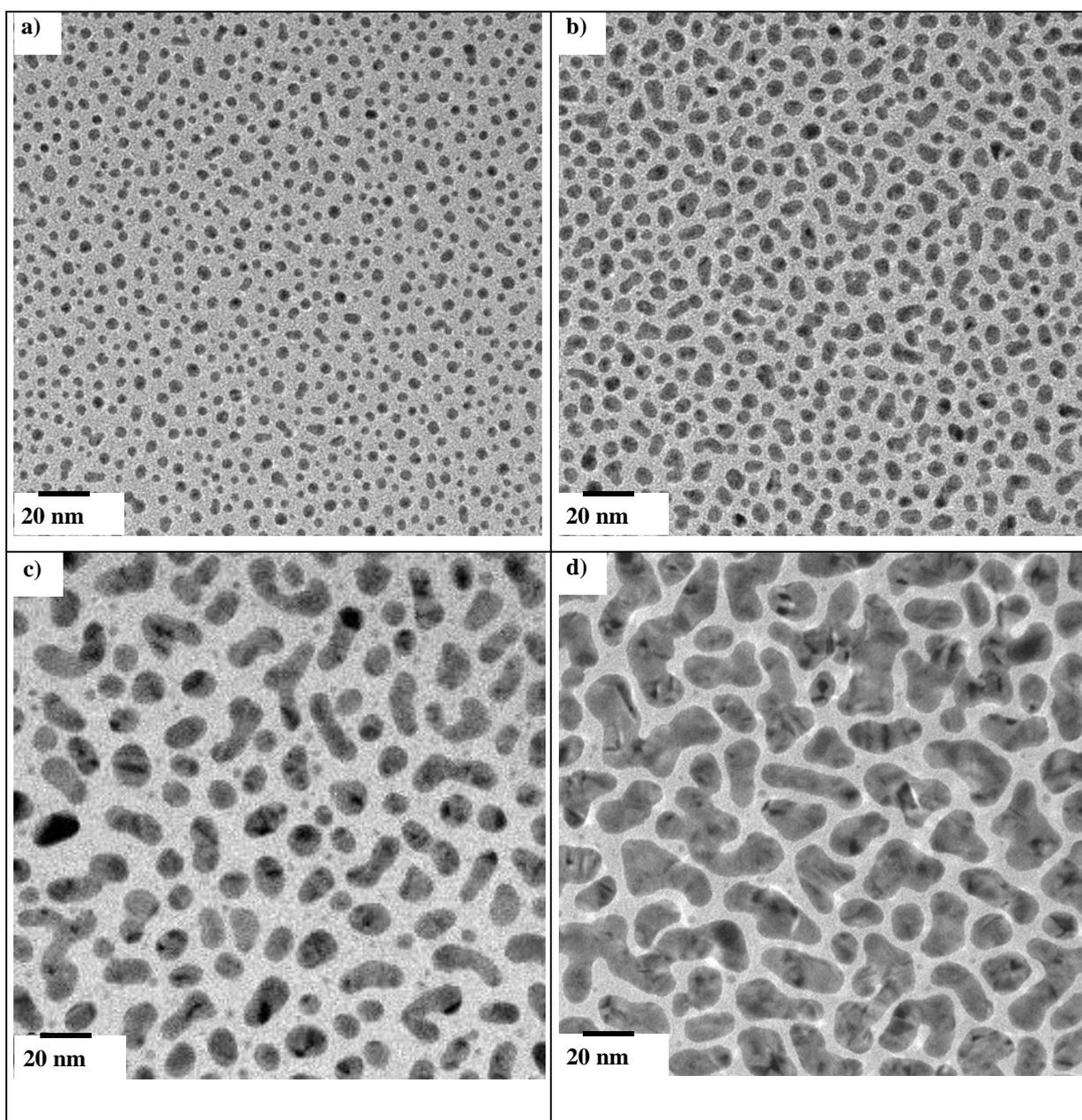


Figure IV.1. Micrographies MET de flash d'or :

(a) $e = 0.5 \text{ nm}$, (b) $e = 1 \text{ nm}$, (c) $e = 2 \text{ nm}$ et (d) $e = 3 \text{ nm}$.

La figure de diffraction par MET (figure IV.2) montre de très faibles intensités traduisant un caractère nanocristallin. Le tableau IV.1 donne les caractéristiques des principaux anneaux et leurs identifications suivant les fichiers JCPDS.

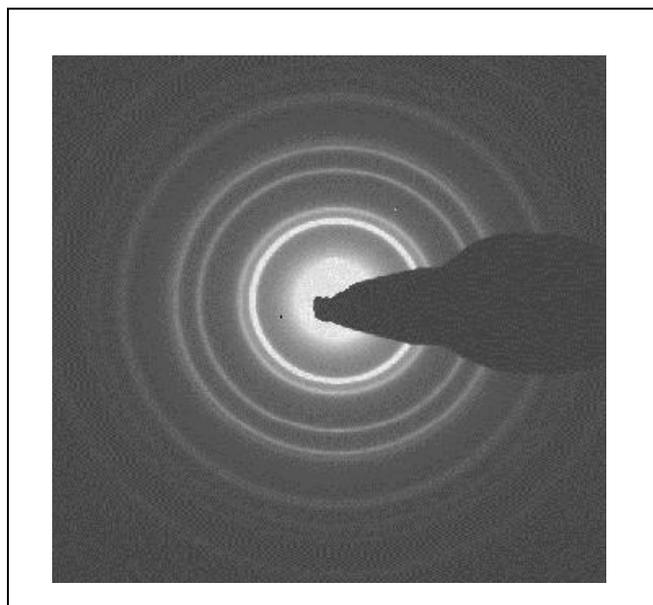


Figure IV.2. Figure de diffraction du flash de 2 nm d'or.

Anneau n°	d (Å)	identification
1	2.355	Au (111)
2	2.039	Au (200)
3	1.044	Au (220)

Tableau IV.1. Identification des anneaux de diffraction du flash de 2 nm d'or.

La figure IV.3 présente le spectre de diffraction GIXD de la couche de 2 nm d'or. Ce spectre est constitué de trois raies caractéristiques respectivement des pics (111), (200) et (220) de l'or cubique face centrée. Le caractère très large des raies de diffraction confirme que le dépôt (flash) est nanocristallin. Le calcul de la taille des amas fournit une valeur de l'ordre de 8 ± 1 nm en accord avec les résultats de microscopie électronique à transmission. Entre $\theta = 15^\circ$ et $\theta = 40^\circ$, une bosse de diffusion est présente avec une largeur à mi-hauteur très large qui démontre un caractère désordonné ou amorphe. Cette bosse provient du signal de la lame de verre amorphe utilisée comme substrat qui du point de vue de l'utilisation de l'incidence rasante est atténuée sans toutefois être complètement annulée. Les contributions de l'or au spectre sont marquées par les pics précédemment cités. L'image AFM (figure IV.4) de ce flash donne une hauteur de grain comprise entre 3 et 10 nm.

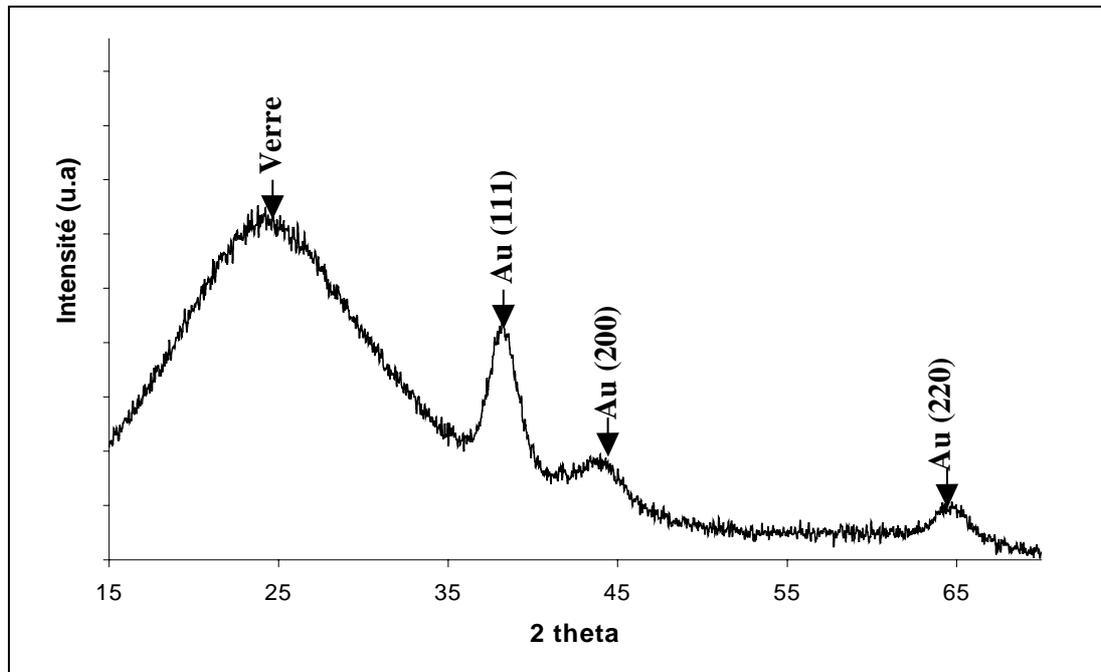


Figure IV.3. Diagramme de diffraction des rayons X en incidence rasante du flash de 2nm.

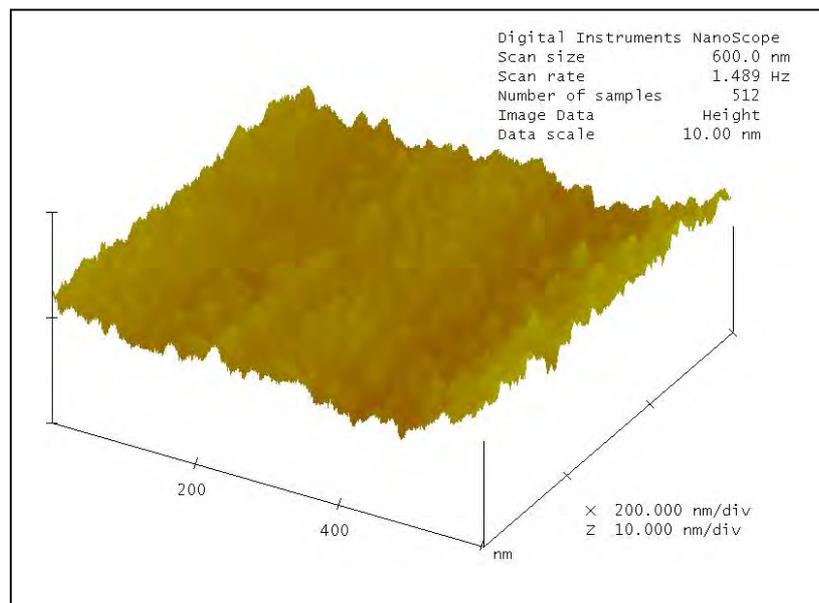


Figure IV.4. Micrographie AFM de la couche de 2 nm d'or.

IV.3. Application à l'élaboration de nanostructures

Afin d'optimiser les conditions de dépôt de zinc par la voie électrochimique, des centaines d'expériences ont été réalisées au laboratoire pour l'obtention des nanoagrégats métalliques sur des substrats isolants. Le modèle de Chazalviel a permis de définir une gamme de densité de courant où il est possible d'obtenir des nanoagrégats métalliques sur substrats

isolants. Comme nous l'avons précédemment indiqué, c'est Fleury qui est le premier [1] a décrit un procédé permettant de récupérer les dépôts.

Au cours de ce travail, nous nous sommes principalement intéressés à la croissance électrochimique de zinc. Contrairement à d'autres matériaux, la croissance électrolytique de ce matériau présente souvent des difficultés importantes [2]. Il est couramment observé une formation d'aiguilles et de dendrites. Les électrolytes utilisés dans la littérature [2] contiennent généralement de nombreux additifs pour atténuer ces phénomènes. Plusieurs solutions peuvent être employées comme $Zn(NO_3)_2$, $ZnCl_2$, $ZnSO_4$ et $Zn(CH_3COO)_2$ [3], où deux électrolytes seulement ($ZnCl_2$ et $ZnSO_4$) ont été utilisés. Dans une première partie, les conditions opératoires de réalisation du dépôt sont présentées. Les paramètres d'influence, la densité de courant et la concentration de l'électrolyte, seront soulignés.

IV.3.1. Dépôt à densité de courant constante :

Cette étude a été effectuée pour des densités de courant comprises entre 0 à 40mA/cm^2 . Lors des premières études, une croissance de type fractal était visée. Dans le chapitre II, nous avons montré que la vitesse de croissance et donc la taille des grains était fonction du courant établi entre l'anode et la cathode, et en conséquence de la densité de courant.

Lorsque la densité de courant est très faible c'est-à-dire en dessous de 6mA/cm^2 , la vitesse de croissance est très peu élevée. Le dépôt obtenu, très souvent sous forme de monocristaux, croît très lentement et reste confiné au voisinage de la cathode. Autrement dit, le temps nécessaire à l'obtention d'un dépôt de quelques nanomètres peut atteindre ici. Sur certains dépôts, on constate un arrêt de la croissance et l'apparition d'une bande autour de ce dépôt. Bien que quasiment présent sur les faibles densités de courant, ce phénomène apparaît sur quelques cas de densités de courant supérieures. La figure IV.5 montre une image obtenue en microscopie optique lors de cette formation de bande "d'anti-croissance" pour une densité de courant de l'ordre de 5mA/cm^2 . Trois hypothèses ont été émises pour expliquer ce phénomène :

- la formation est liée aux zones de charge d'espace qui sont de plus en plus grandes avec ces densités de courant. En effet, le ralentissement de la vitesse de croissance provoque un éloignement du front anionique dans la cellule et la réapparition de la zone de charge d'espace n'entraîne plus un confinement du potentiel au voisinage de la croissance. Comme la densité de courant est faible, il arrive un moment où le champ électrique E formé est faible par rapport à la zone d'espace de charge associé à E^* , conduisant à l'interruption de la nucléation.

- la vitesse est si faible que l'on forme autour du dépôt une zone où les amas ne se déplacent pas assez vite provoquant ainsi finalement une zone neutre autour du dépôt déjà obtenu.
- Une oxydation se produit autour du dépôt stoppant la croissance.

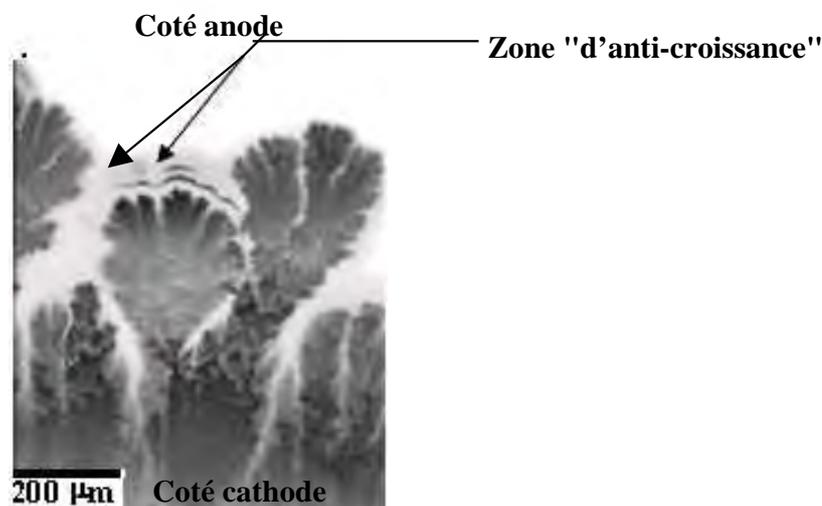


Figure IV.5. Formation d'une zone qui empêche la continuité de la croissance.

Pour les densités de courant supérieures à 36 mA/cm^2 , la vitesse de croissance devient élevée, provoquant un phénomène de décrochage de la couche déposée. A ces vitesses, il apparaît souvent des aiguilles ou des croissances en volume (3D). Le dépôt se retrouve "flottant" entre le substrat et la lame supérieure de la cellule. Il devient alors irrécupérable à l'ouverture. Ce problème de décrochage semble être lié à la taille des grains constituant le dépôt et au processus de nucléation-croissance favorisant cet état de fait à ces densités de courant. Le champ électrique responsable de la formation de germe est aussi plus élevé par rapport à E^* et le temps de nucléation est minimal. Une partie importante de ce champ joue un rôle de moteur de coalescence (assemblage) des cations de Zinc conduisant à la formation de germes plus gros. Ce processus se traduit par cette formation d'aiguilles correspondant au minimum d'énergie d'organisation de ces germes. Les temps de dépôt sont de l'ordre de quelques secondes à quelques dizaines de secondes pour ces densités de courant.

Dans la gamme de densité de courant variant entre 6 et 36 mA/cm^2 , deux morphologies de dépôt sont obtenues : une couche continue ou une couche fractale (dendrite). Les figures IV.6(a, b, c et d) montrent des photos en microscopie optique du dépôt pour les différentes densités de courant de $6,66 \text{ mA/cm}^2$, $16,66 \text{ mA/cm}^2$, $23,33 \text{ mA/cm}^2$ et $27,74 \text{ mA/cm}^2$ respectivement. Après un grand nombre de tentatives, il apparaît que les dépôts présentent un aspect fractal pour des densités de courant comprises entre 6 à 18 mA/cm^2 et des couches continues pour celles comprises entre 18 et 36 mA/cm^2 (figure IV.6.(c et d)).

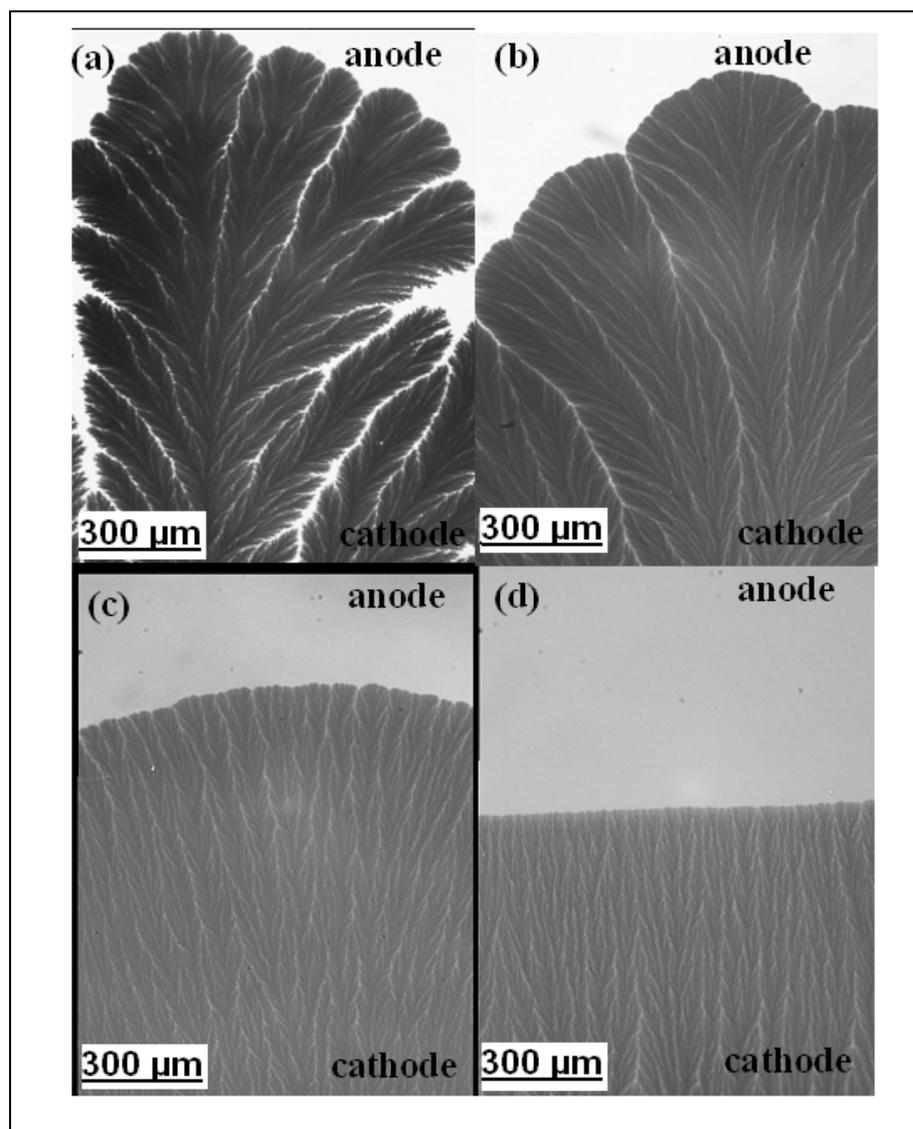


Figure IV.6. Images en Microscopie Optique des dépôts obtenus à différentes densités de courant J : 6.66 mA/cm^2 (a), 16.66 mA/cm^2 (b), 23.33 mA/cm^2 (c) et 27.74 mA/cm^2 (d), respectivement.

Les études préliminaires de morphologies réalisées en microscopies à balayage (MEB) et à force atomique (AFM) ont permis de montrer que les dépôts sont constitués de nanoagrégats. En MEB (figure IV.7), nous observons des grains nanostructurés dont la taille est inférieure à 20 nm pour les grains les plus fins. Ce résultat est confirmé par l'étude en AFM (figure IV.8), qui montre que les dépôts sont constitués de grains de hauteur inférieure à 10 nm pour une largeur estimée inférieure en moyenne à 20 nm.

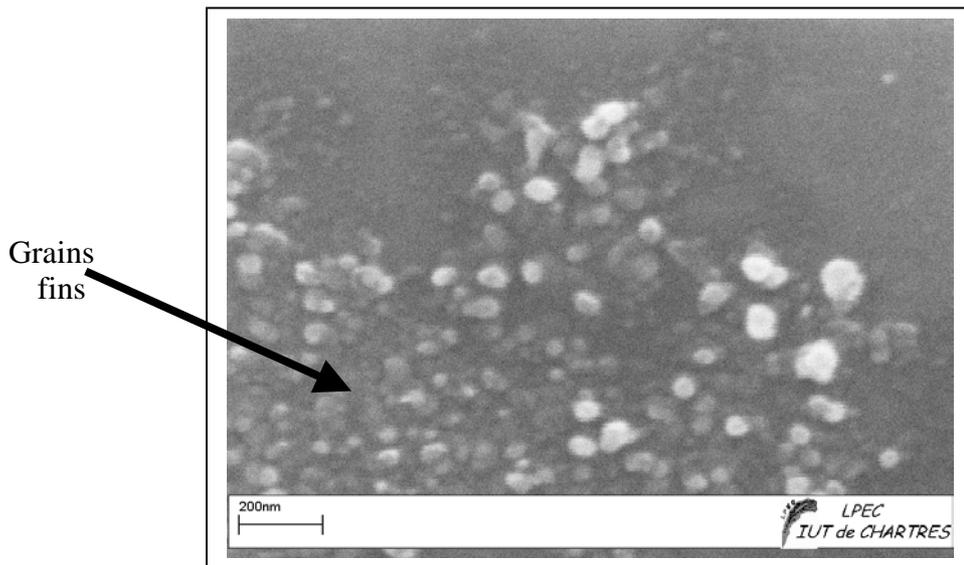


Figure IV.7. Micrographie MEB d'un dépôt ($J = 12,22 \text{ mA/cm}^2$).

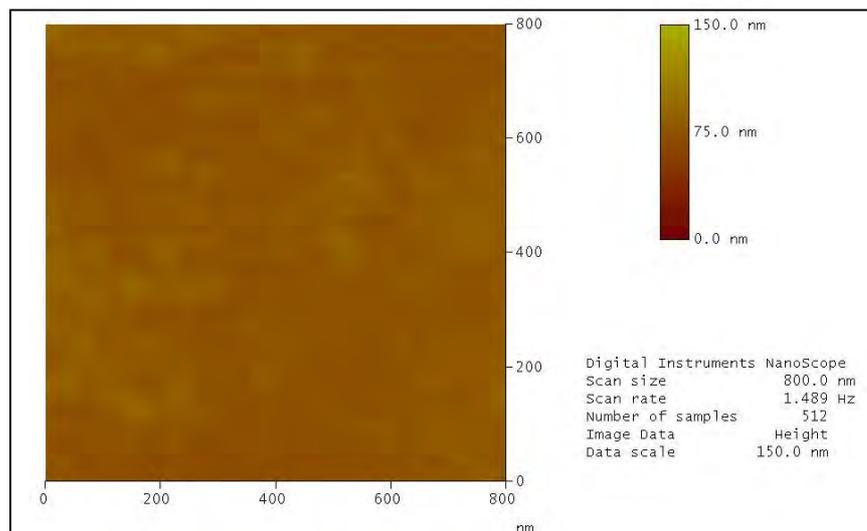


Figure IV.8. Micrographies AFM d'un dépôt ($J = 12,22 \text{ mA/cm}^2$).

IV.3.2. Evolution du chronopotentiogramme

Dans la gamme de densité de courant comprise entre 6 et 36 mA/cm^2 , nous avons observé quelques échecs. En effet, malgré les conditions optimales des paramètres de dépôt, les croissances conduisaient à d'autres formes que celles obtenues sur les figures IV.6. Cette observation a été faite sur environ 10 % des cas. L'apparition de ce phénomène nous a conduit à étudier les courbes des chronopotentiogrammes.

Cette étude a été d'abord réalisée sur des échantillons obtenus à 6 et 16 mA/cm^2 avant d'être étendue à toutes les densités de courant de dépôts.

La figure IV.9 donne l'allure générale des chronopotentiogrammes obtenus pour différentes densités de courant. Ces courbes présentent deux parties distinctes:

- Une première partie (de nucléation) qui s'achève au temps dit de Sand
- Une seconde partie (temps de croissance du dépôt) qui présente un régime de potentiel quasi-stationnaire.

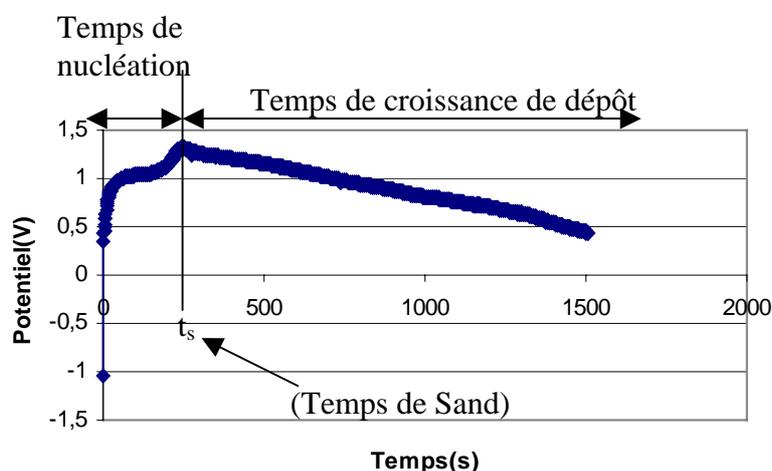


Figure IV.9. Chronopotentiogramme du dépôt.

Les chronopotentiogrammes expérimentaux peuvent être modélisés par la figure IV.10. Sur la première partie qui correspond au temps de nucléation, nous nous intéressons à la valeur du temps de Sand et à la valeur du potentiel $E^*(s)$ correspondant à ce point. Pour la seconde partie, correspondant à la croissance, nous étudierons en particulier, la valeur de la variation du potentiel (ΔV) entre deux points par rapport au début de l'électrolyse et la durée du pseudo-palier.

La partie première de la courbe correspond à un accroissement rapide du potentiel existant entre l'anode et la cathode à la mise sous tension de la cellule d'électrolyse. Elle est modélisée par une droite, qui a pour origine un potentiel négatif. Ce point de départ, de l'ordre $-0,78$ V (quelle que soit la densité de courant) est lié au potentiel d'oxydo-réduction, existant entre les bornes de zinc et de cuivre. L'augmentation rapide du potentiel avec le temps est en accord avec le modèle de Chazalviel [4]; au fur et à mesure que les gradients de concentration s'établissent, le potentiel s'accroît. Ce potentiel croît jusqu'au temps dit de Sand, marqué par une brusque variation de la pente du chronopotentiogramme (figure IV.9).

Ce changement de la pente correspond également à l'atteinte du champ seuil E^* nécessaire au démarrage du processus de la croissance du dépôt. Le temps de Sand a été modélisé par la relation [4,5] :

$$t_s = \pi e^2 D \left(1 + \frac{\mu_c}{\mu_a}\right)^2 C_0^2 / 4J^2 \quad (IV-1)$$

où C_0 est la concentration de l'électrolyte, J la densité de courant, μ_a et μ_c les mobilités des anions et cations.

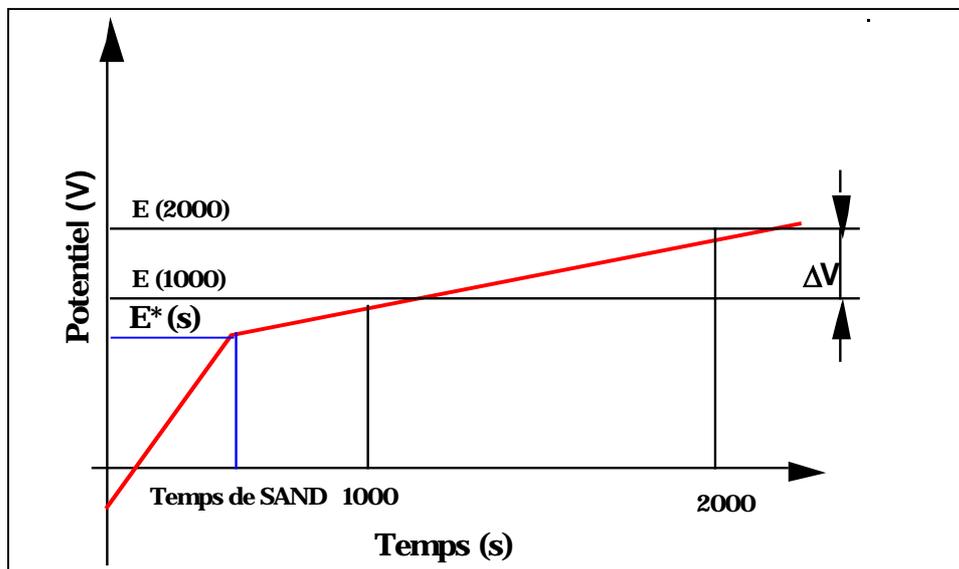


Figure IV.10. Modélisation du chronopotentiogramme.

La seconde partie de la courbe correspond à un régime quasi-stationnaire de potentiel et également à la croissance de nos dépôts. Elle présente une faible variation du potentiel (ΔV) au cours du temps, en accord avec la théorie [6]. Durant ce régime quasi-stationnaire, les phénomènes de nucléation-croissance, décrit dans le chapitre II (II.2.3), prévalent. En effet, les dépôts sont obtenus par la formation de grains lorsqu'un champ supérieur au champ seuil E^* est atteint. Cette formation est suivie par un écroulement du champ, puis une remontée de ce champ électrique confiné à la cathode menant à la formation de nouveaux grains. Ce processus répétitif à l'échelle du grain détermine le dépôt à l'échelle du visible. La nature macroscopique de la couche mince obtenue (fractale ou continue), résulte de la vitesse de croissance du dépôt (donc de la densité de courant imposée) associée au minimum d'énergie pour la réorganisation des particules formées.

Une analyse statistique des chronopotentiogrammes reposant sur une centaine d'échantillons étudiés a été effectuée.

Cette étude statistique a permis de relever quelques observations :

1)- Pour la première pente : la comparaison de la variation du potentiel par rapport au temps (pente des chronopotentiogrammes : dV/dt) ne donne aucune prédiction sur le succès ou l'échec de nos dépôts. L'analyse a également permis de déterminer que les

dépôts fractals ont un potentiel E^* compris entre 1 et 2 V. Les couches continues sont obtenues pour E^* compris soit entre 2 et 6,5 V.

Dans la gamme des potentiels au temps de Sand inférieurs 1 V, les dépôts sont obtenus sous la forme de bandes légères confinées au voisinage de la cathode.

Quand ce potentiel (U_{Sand}) est supérieur à 6,5 V, il apparaît dans la cellule d'électrolyte un dégagement gazeux qui est probablement de l'hydrogène. Lors de leur propagation, ces bulles détruisent le début du dépôt amorcé.

2)- Pour le régime quasi-stationnaire, il s'avère nécessaire d'avoir une durée minimale de 100 s pour obtenir un dépôt compris entre 2 et 8 mm pouvant être ainsi analysable *ex situ*.

IV.3.3. Effet de la densité de courant sur l'évolution du chronopotentiogramme

Le tableau IV.2 présente les densités de courant qui ont été généralement utilisées durant cette étude. Ces densités de courant J correspondent à une gamme pour laquelle le potentiel de fin de nucléation (à t_s) est compris entre 1 et 6,5 V. La figure IV.11(a) présente la variation des chronopotentiogrammes en fonction du courant imposé I .

Courant imposé (μA)	Densité de courant équivalente (mA/cm^2)
30	6,66
130	28,86

Tableau IV.2. Identification des courants utilisés en densités de courants.

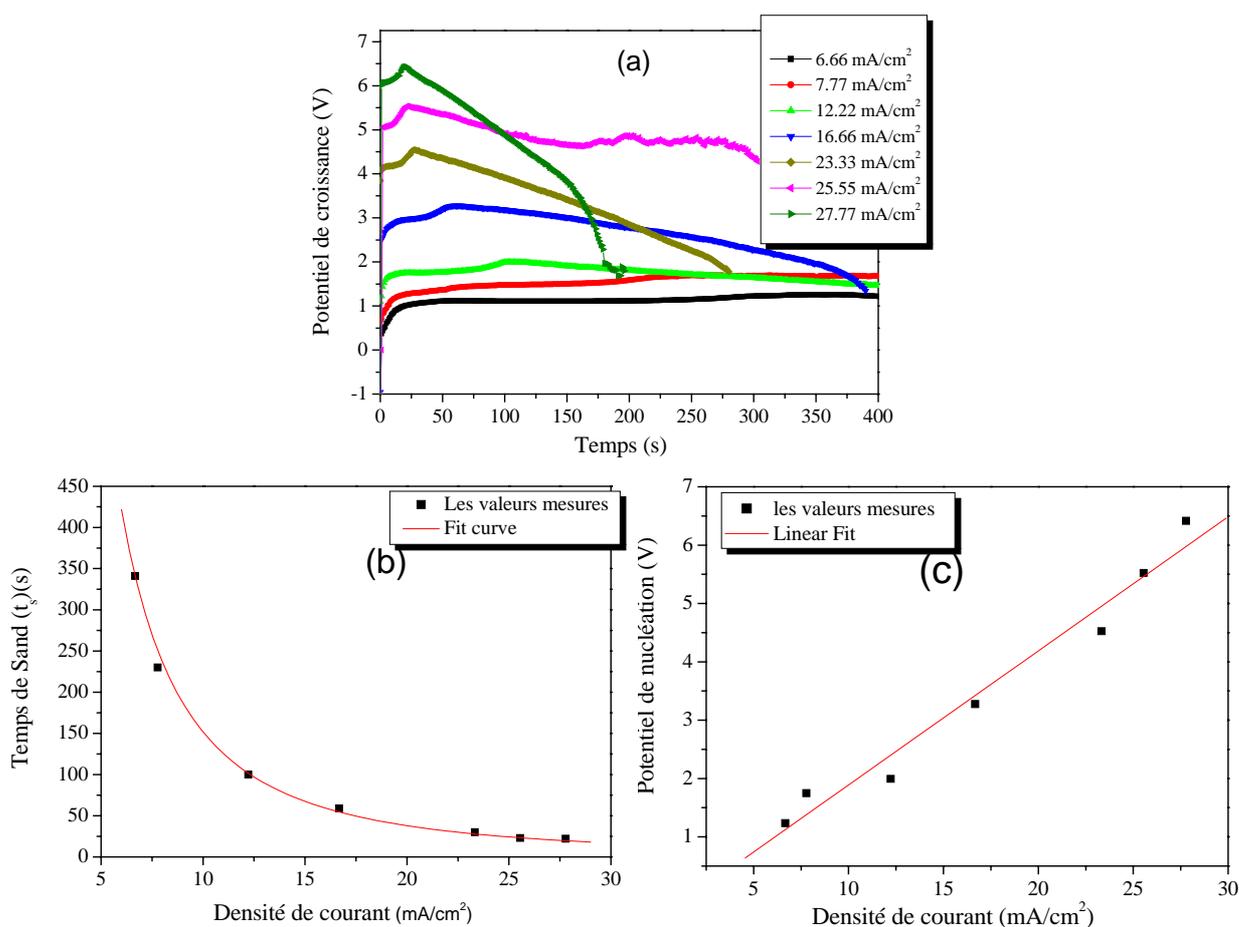


Figure IV.11.(a)-Evolution du potentiel en fonction du temps et des courants de dépôt.
 (b)-Evolution du temps de Sand en fonction de la densité du courant imposée
 (c)-Evolution du potentiel (E^*) au temps de Sand en fonction de la densité du courant..

Ces courbes montrent que le potentiel correspondant au changement de pente (au temps de Sand) et le temps de Sand évoluent en fonction de la densité de courant. La figure IV.11(b) montre que le temps de Sand décroît en fonction de la densité de courant comme l'inverse du carré de la densité de courant. Ce résultat, qui est en bon accord avec la formule de Sand, montre également que le temps de nucléation diminue avec cette densité de courant. La même étude montre que le potentiel (de nucléation) augmente linéairement avec la densité de courant (figure IV.11(c)). Cette droite présente une pente de l'ordre de $0,2 \text{ V.cm}^2/\text{mA}$. Il est à remarquer que cette courbe devrait permettre la mesure du potentiel de nucléation, nécessaire aux croissances.

IV.3.4. Influence de la concentration de l'électrolyte

Des études statistiques également ont été menées sur la réussite du dépôt en fonction de la concentration de l'électrolyte (ZnCl_2 ou ZnSO_4). Mais l'utilisation de l'électrolyte ZnCl_2 a été abandonnée car nous avons observé plusieurs échecs dans les dépôts. Dans la suite de notre

étude l'électrolyte utilisé c'est le ZnSO_4 . Les concentrations utilisées, en moles par litre (mol/l), sont respectivement 10^{-1} , $6 \cdot 10^{-2}$, $4 \cdot 10^{-2}$, $2 \cdot 10^{-2}$ et 10^{-2} . Les essais ont été menés à $J = 30 \text{ mA/cm}^2$. L'analyse a déterminé les conclusions suivantes :

- pour une concentration 10^{-2} mol/l, le potentiel croît rapidement vers 7V entraînant l'apparition d'un dégagement gazeux qui se propage dans la cellule d'électrolyse détruisant le dépôt obtenu.
- pour la concentration de $2 \cdot 10^{-2}$ mol/l, la gamme de réussite du dépôt est atteinte rapidement pour un taux acceptable supérieur à 90% d'obtention des dépôts.
- pour les concentrations allant de 10^{-1} à $4 \cdot 10^{-2}$ mol/l, la gamme du potentiel E de réussite du dépôt est difficilement atteinte avec cependant un dépôt dense et de faible vitesse de croissance.

Une concentration de $2 \cdot 10^{-2}$ mol/l de ZnSO_4 dans l'eau distillée paraît donc optimale pour notre étude.

IV.3.5. Croissances et contacts électriques

Dans la perspective de l'utilisation des dépôts en tant que capteur, d'autres modes de contacts ont été mis en œuvre (figure IV.12). Des plots d'or ont été réalisés pour servir de contact électrique dans le cadre de la méthode des deux pointes.

Aucune variation notable des paramètres opératoires n'a été observée. La figure IV.13 montre le chronopotentiogramme correspondant au cas où des plots d'or ont été réalisés. Ces plots d'or (ou bande d'or) se comportent comme des cathodes lors des premières parties des expériences du dépôt. Des courts-circuits sont observés lorsque la couche déposée atteint les plots. Cependant, le dépôt peut se poursuivre en contournant les plots d'or, menant à un saut du potentiel sur la courbe de chronopotentiogramme.

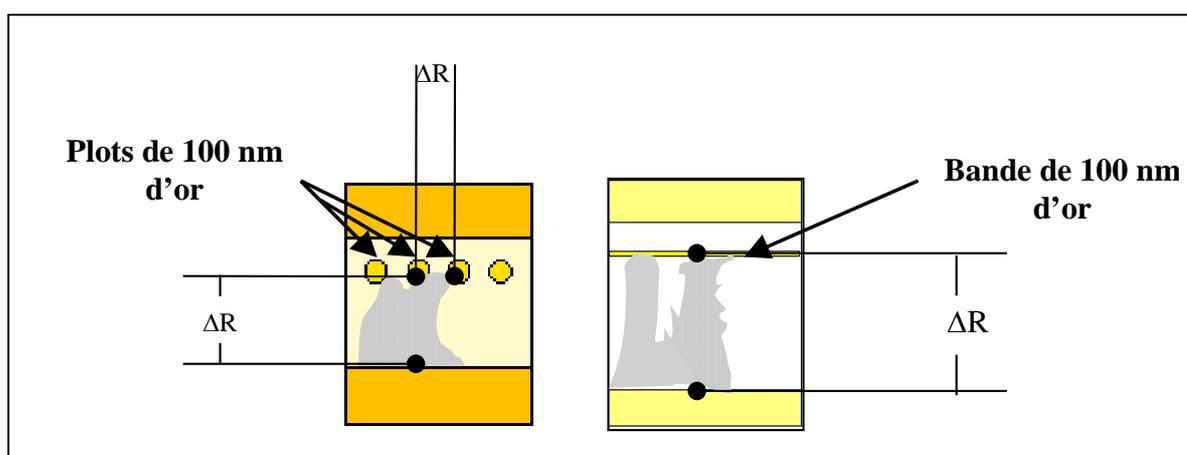


Figure IV.12. Autres contacts dépôt d'or sur substrat.

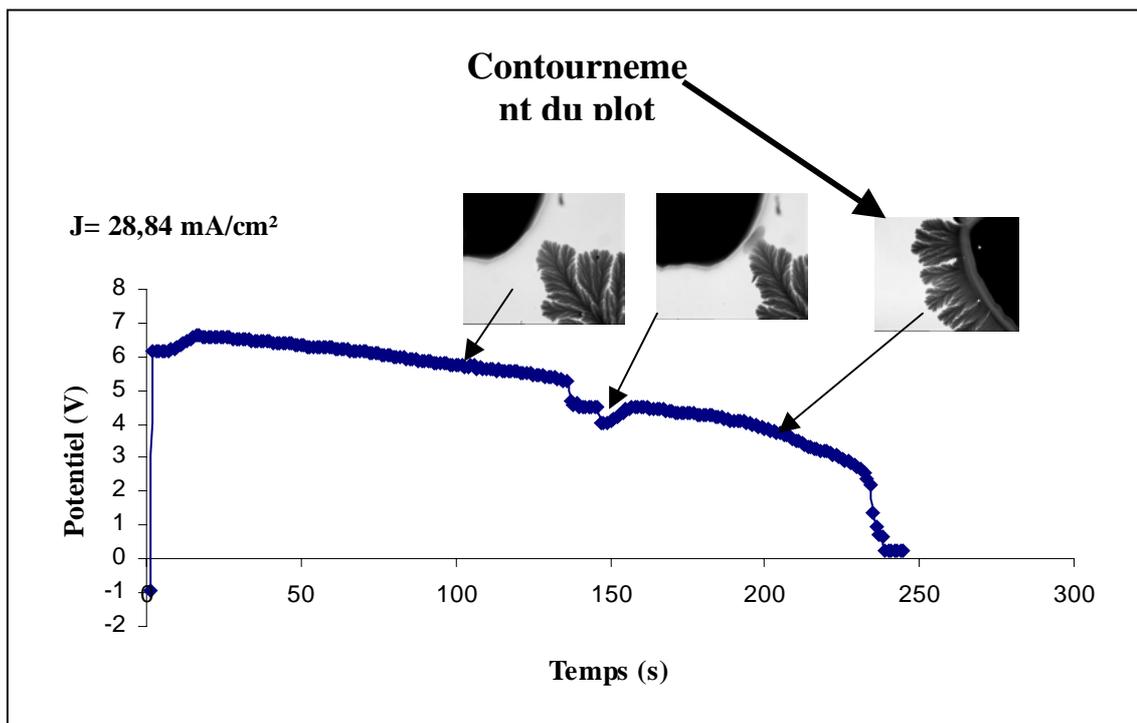


Figure IV.13. Evolution du chronopotentiogramme pour une cellule avec plots.

IV.4. Caractérisation des nanoagrégats de zinc électrocrystallisés

Cette partie est consacrée à l'étude morphologique et structurale des nanoagrégats de zinc. Les résultats expérimentaux seront présentés en fonction de la densité de courant. Les phénomènes d'interface entre l'or et le zinc seront par la suite discutés.

IV.4.1. Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Afin de contrôler la bonne qualité des dépôts obtenus par électrodéposition, la plupart des échantillons élaborés ont été caractérisés par MEB.

Les couches obtenues par la croissance de zinc sur substrat de verre pour des densités de courant très faibles (inférieures à 6 mA/cm^2), sont composées de gros grains d'environ 1 micromètre de diamètre (figure IV.14).

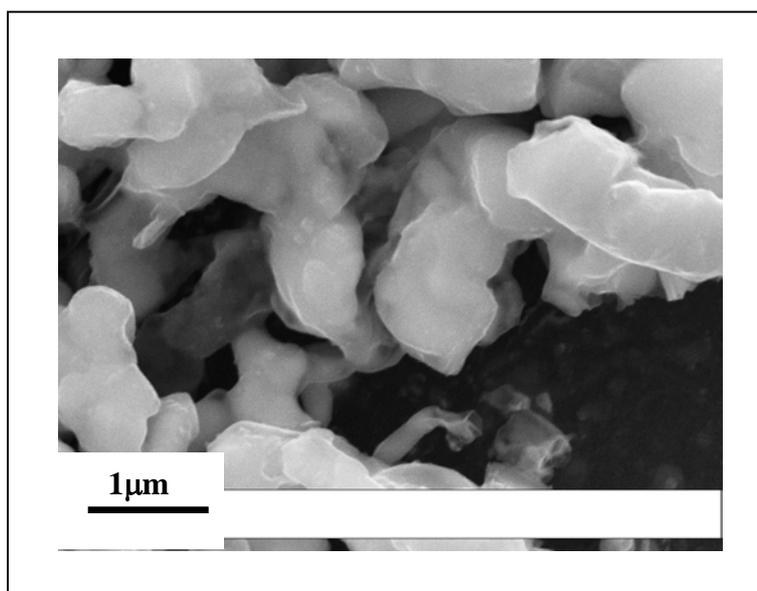


Figure IV.14. Micrographie par MEB du dépôt quand $J < 6 \text{ mA/cm}^2$.

Pour des densités de courants comprises entre 6 et 18 mA/cm^2 , une croissance ayant une vitesse menant à la formation, dans de nombreux cas, d'une structure de caractère fractal (figure IV.15.a) est observée. L'observation par MEB des couches minces ainsi réalisées montre que celles-ci sont composées d'un tapis de grains de taille inférieure à 20 nm sur lequel des grains de tailles plus importantes ont germé (entre 40 nm et 100 nm) comme le montre les figures IV.15.(b,c et d).

Pour des densités de courant comprises entre 18 et 36 mA/cm^2 (figure IV.16), les dépôts sont composés quasiment de grain de tailles inférieures 20 nm. Les images obtenues à différents agrandissements traduisent ce phénomène.

Les images MEB montrent que les couches électrodéposées sont constituées d'un tapis de grains très fins. La mesure de leurs tailles apparaît difficile au microscope par balayage sur lequel de gros grains ont quelques fois germé. Ces grains de quelques dizaines de nanomètres, dont certains sont connectés présentent une structure en 3D.

Pour les structures fractales, ces grains de quelques dizaines de nanomètres, ne sont pas présents sur toute la sous-couche. Ainsi on remarque :

- leur absence à la base de l'arbre (correspondant au côté de la cathode)
- leur présence (non percolés entre eux) en milieu des arbres (figure IV.15.c)
- leur densification en bout d'arbres (côté anode, figure IV.15.d).

Cette présence de gros grains s'accompagne souvent de la formation de grains en 3D et d'aiguilles (Figure IV.17).

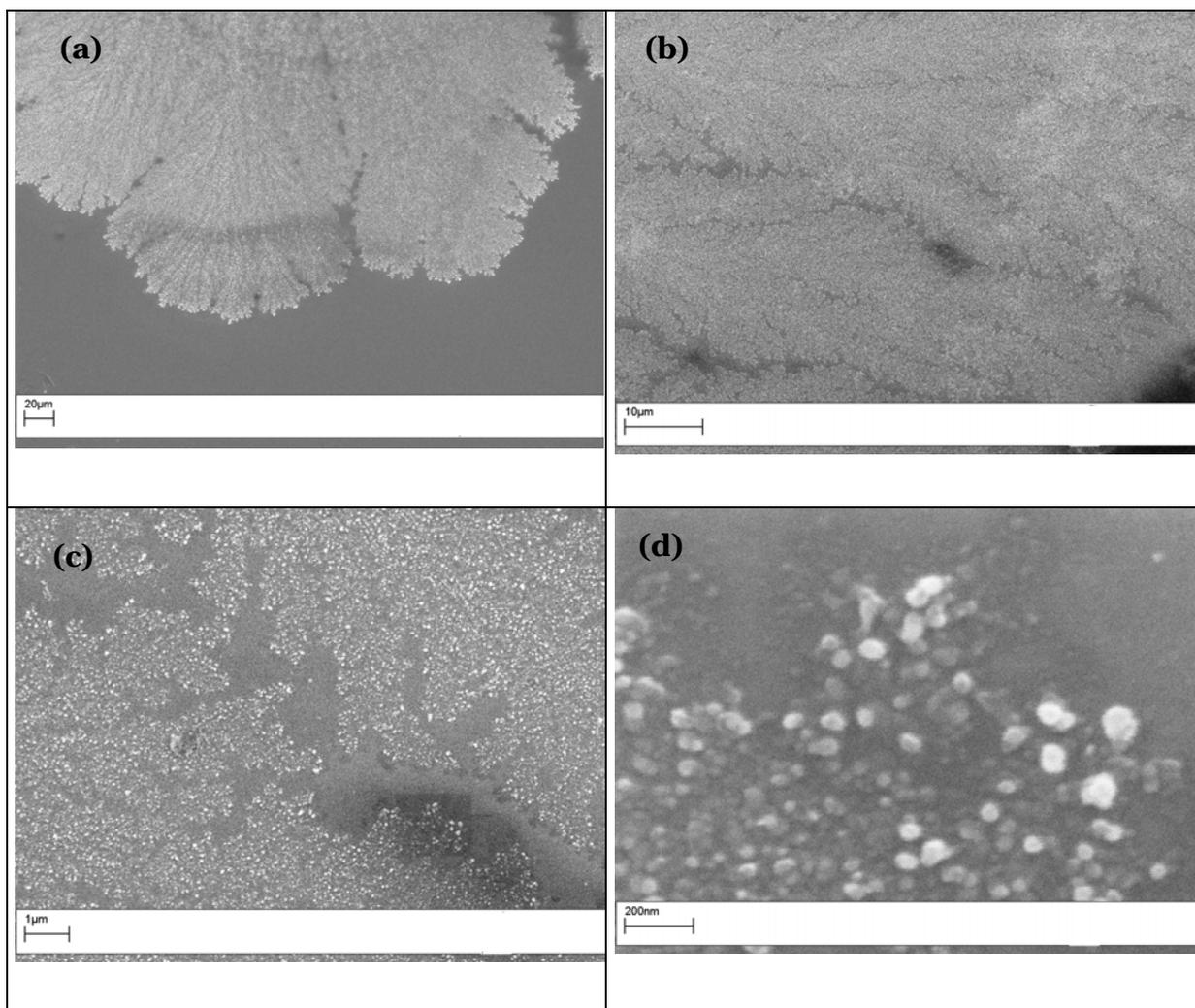


Figure IV.15. Micrographies MEB des dépôts de zinc par électrodéposition obtenus à $J=12,22 \text{ mA/cm}^2$:

- (a) Vue d'ensemble,
- (b) Observation générale à fort agrandissement,
- (c) Base de l'arbre fractal à faible agrandissement,
- (d) Pointe arbre à faible agrandissement.

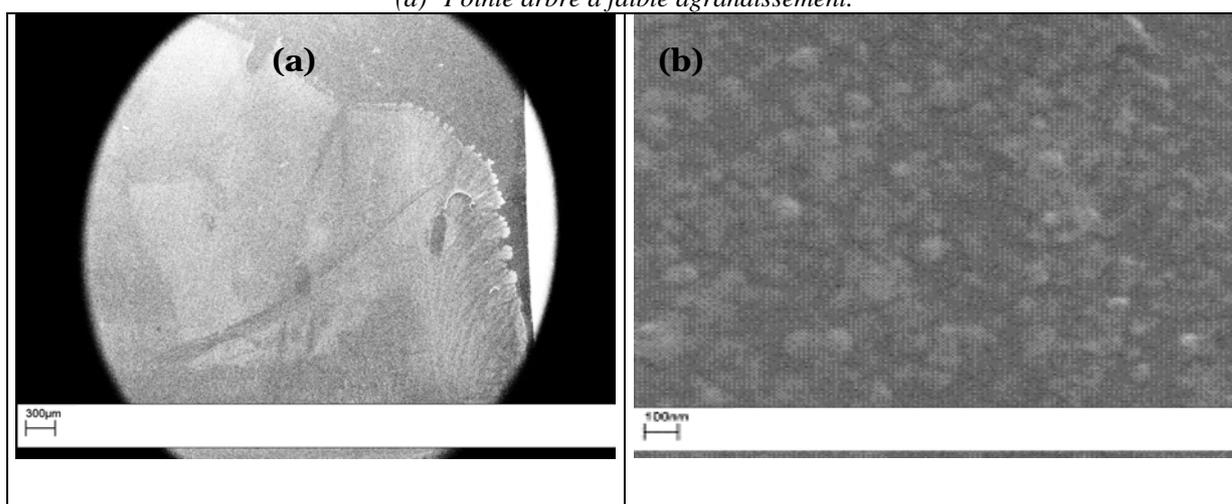


Figure IV.16. Micrographies MEB des dépôts de zinc par électrodéposition obtenus à $J=24 \text{ mA/cm}^2$:

- (a) Vue d'ensemble
- (b) Observation des grains à fort agrandissement.

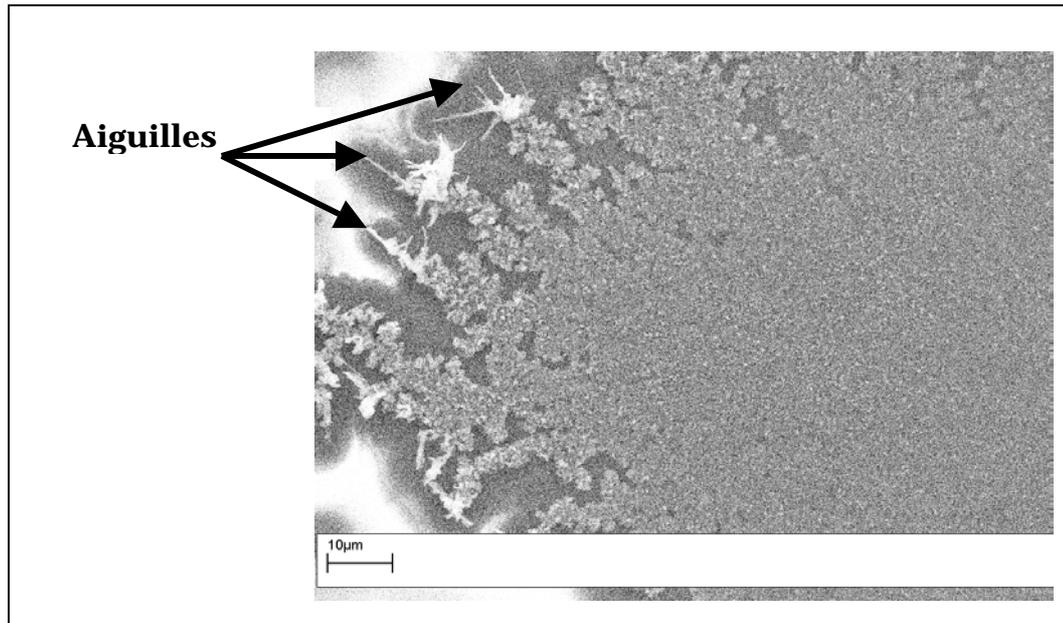


Figure IV.17. Micrographies MEB de l'extrémité du dépôt de zinc obtenu par électrodéposition à $J=9 \text{ mA/cm}^2$

L'évolution de la texture des dépôts en fonction des différentes densités de courant est en bon accord avec les prévisions [1,4].

Nous avons également identifié la présence d'une sous-couche formée de petits grains sur toute la gamme de courants (6 à 36 mA/cm^2).

L'apparition des grains de taille comprise entre quelques dizaines de nanomètres à une centaine de nanomètres sur cette sous-couche de petits grains est cependant observée (principalement au milieu et l'avant des arbres) pour les densités de courant inférieures à 18 mA/cm^2 . Cette présence est vraisemblablement due à la décroissance de la distance entre l'avant du dépôt (qui devient la cathode) et l'anode au cours de la croissance. Le flux de cations qui est confiné au voisinage de cette cathode devient alors trop important par rapport à la vitesse de germination du tapis de petits grains entraînant une nucléation de zinc, formant ainsi des grains de dimension supérieure à 20 nm sur ce tapis en même temps que la croissance s'effectue.

Pour les densités de courant supérieures à 18 mA/cm^2 , correspondant à la géométrie continue de la couche, seule la présence de la sous-couche de petits grains est observée.

IV.4.2. Observation par Microscopie à Force Atomique (AFM)

Une étude par AFM est effectuée dans le but d'estimer la hauteur des grains composant les couches obtenues avec une densité de courant comprise entre 6 et 36 mA/cm^2 .

Les résultats montrent que les dépôts se composent d'un tapis de grains réguliers et uniformes. Les grains composant celui-ci sont d'environ 7 nm de hauteur et moins de 20 nm de

largeur. L'image AFM (figure IV.18) de la nanostructure fournit une hauteur de grain comprise entre 5 et 20 nm.

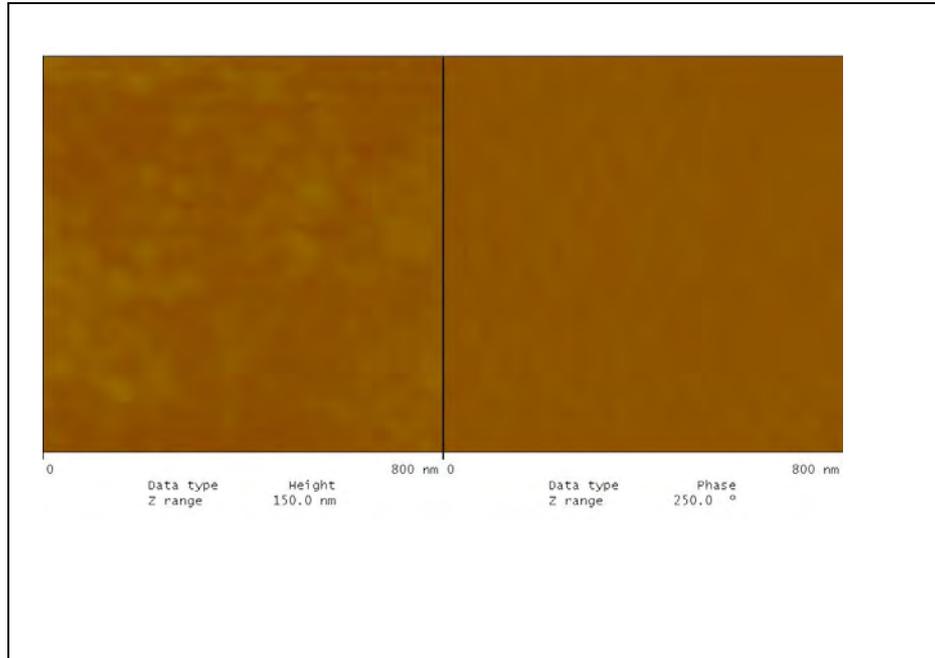


Figure IV.18. Micrographie AFM du dépôt de Zinc obtenu par électrodéposition.

IV.4.3. Diffraction des rayons X en incidence rasante

Les analyses par diffraction des rayons X en incidence rasante montrent que la composition des dépôts ne dépend pas de la densité de courant utilisée lors de leur réalisation.

La figure IV.19 montre les diagrammes indexés de diffraction de rayons X d'un film de zinc électrodéposé avec une densité de courant de 28.86 mA/cm^2 ($130 \mu\text{A}$). Les indices de Miller sont indiqués sur chaque crête de diffraction. Tous les pics de diffraction dans la figure IV.19 ont été identifiés comme étant ceux de l'or (substrat flash d'or/verre) et du zinc. Ces modèles sont déterminés en coordination avec le fichier (JCPDS 00-004-0831) pour le zinc hexagonal.

Ceci indique clairement que le film de zinc possède la structure hexagonale de type de wurtzite. Quatre pics apparaissent dans l'intervalle de 2θ (30° à 60°) de spectre de diffraction de film, et correspondent aux plans (002), (100), (110) et (102) de la structure cristalline hexagonale de Zn. L'orientation privilégiée située au pic (100), et une autre orientation principale à (002) par rapport aux autres orientations. La taille moyenne de cristallites est obtenue en utilisant la formule de Scherrer [7]:

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{IV-2})$$

où λ est la longueur d'onde de rayons X, θ l'angle de diffraction et β le FWHM de pic de diffraction. Une valeur typique de taille de cristallite de 30 nm a été estimée pour le film de zinc.

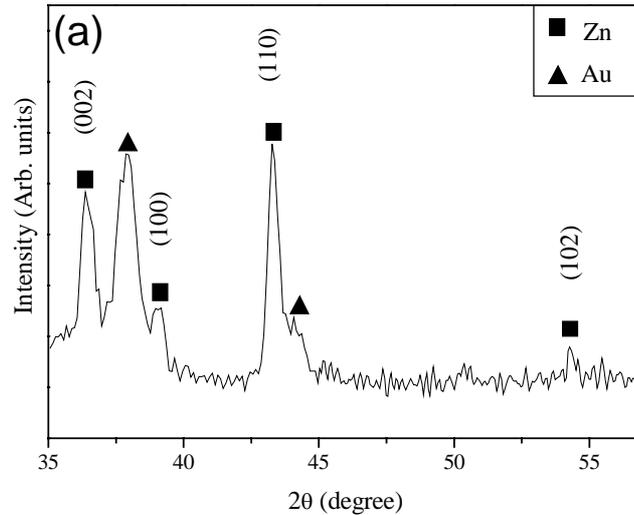


Figure IV.19. Spectres de diffraction de rayons X en incidence rasante de film de zinc obtenu à la densité de courant de 28,86 mA/cm².

L'analyse par microscopie électronique à balayage des couches obtenues à une densité de courant comprise entre 6 et 18 mA/cm², révèle qu'elles sont composées de deux sortes de grains: de taille de l'ordre de 8 nm en moyenne d'une part et comprise entre 20 et 100 nm d'autre part. Les grains fins forment une sous-couche. Les grains de dimension supérieure à 20 nm apparaissent progressivement sur cette sous-couche lorsqu'on se rapproche de l'anode. L'augmentation de la concentration des porteurs de charge vers la fin de la croissance est vraisemblablement responsable de l'apparition de ces "gros" grains.

Ces grains de taille supérieure à 20 nm ne sont plus présents lorsque la densité de courant de dépôt est comprise entre 18 et 36 mA/cm², compte tenu de vitesse de croissance élevée par rapport au confinement des cations.

Les images de microscopie à force atomique montrent que la hauteur des grains composant nos dépôts est égale à 7 nm en moyenne.

Par ailleurs, l'analyse des diagrammes de diffraction a montré d'une part l'existence de grains de l'or et de zinc d'autre part.

- La diffusion serait due aux effets de contrainte [8] qui peuvent être associés à la création d'une triple interface Au/Zn/verre au cours du dépôt, ce qui expliquerait que les paramètres de maille des phases présentent des valeurs expérimentales en bon accord avec la théorie.

- La diffusion préférentielle dans les joints de grains difficilement quantifiable compte tenu de la taille des grains.

L'effet de la température paraît exclu compte tenu que la réalisation des dépôts est effectuée à température ambiante.

Les diagrammes de diffraction des structures dendritiques (figure IV.20) présentent les pics caractéristiques d'une solution solide désordonnée d'or et de zinc (Au_xZn_{1-x}), de structure cubique, faces centrées. Cette solution est notée β sur le diagramme d'équilibre binaire AuZn.

Le processus de diffusion est observé sur le zinc à température ambiante.

Toutefois, on ne retrouve pas un composé défini, mais plutôt une solution solide désordonnée. Le « fit » des pics caractéristiques confirme cette évolution.

Pour le diffractogramme du dépôt continu ($130 \mu A$), seuls les pics du zinc et de l'or sont observés. La solution solide n'a pas été décelée, ce qui renforce l'hypothèse émise précédemment.

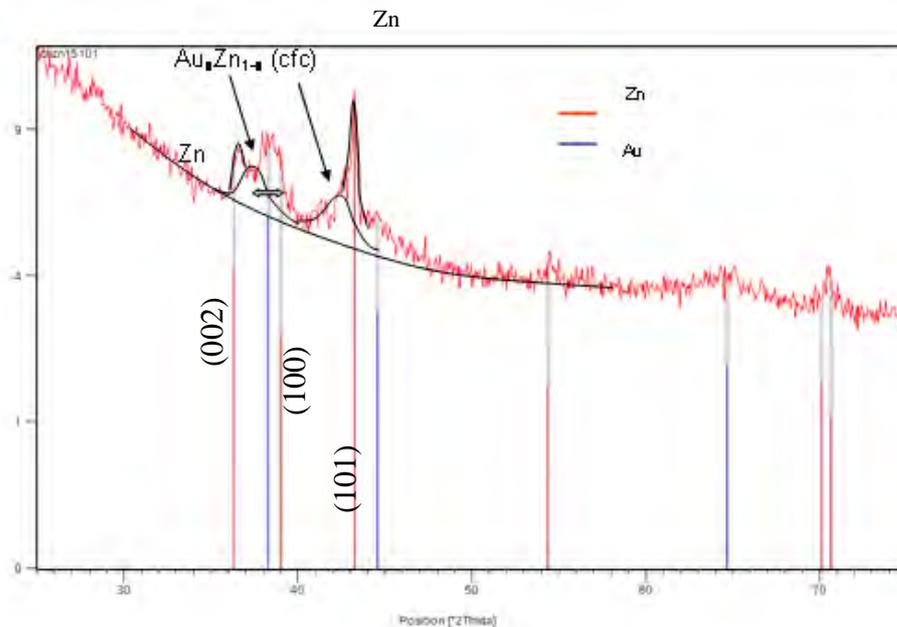


Figure IV.20. Diffractogramme d'un dépôt de zinc sous $35 \mu A$.

Comme pour les films de zinc, ces croissances peuvent se résumer actuellement sous la forme de schémas (figure IV.21).

1) Pour les films à caractère dendritique :

A partir d'une image obtenue (figure IV.21-a) en microscopie interférentielle, on a suivant une coupe arbitraire deux possibilités :

- Le film dendritique s'est servi de la sous couche comme site de germination (cas 1 de la figure IV.21-b), les grains qui sont présents sur les dendrites pourraient se

composer de zinc, tandis que la sous couche serait une solution solide désordonnée riche en or,

- Les dendrites se sont développées à partir de la surface du verre (cas 2 figure IV.21-c). On ne retrouve cet alliage qu'entre les dendrites

2) Pour les films « continus », deux possibilités :

- Il y a eu diffusion entre le zinc et l'or des clusters. On forme ainsi deux couches, une composée de l'alliage Au_xZn_{1-x} (figure IV.21-d) et une autre composée de zinc,
- Le zinc n'a pas formé d'alliage, le film de Zn croît sur les clusters d'or (figure IV.21-e).

Des analyses complémentaires des films continus devraient nous permettre de mieux comprendre la composition des films. Les premiers résultats en DRX ne décèlent pas la présence de cet alliage.

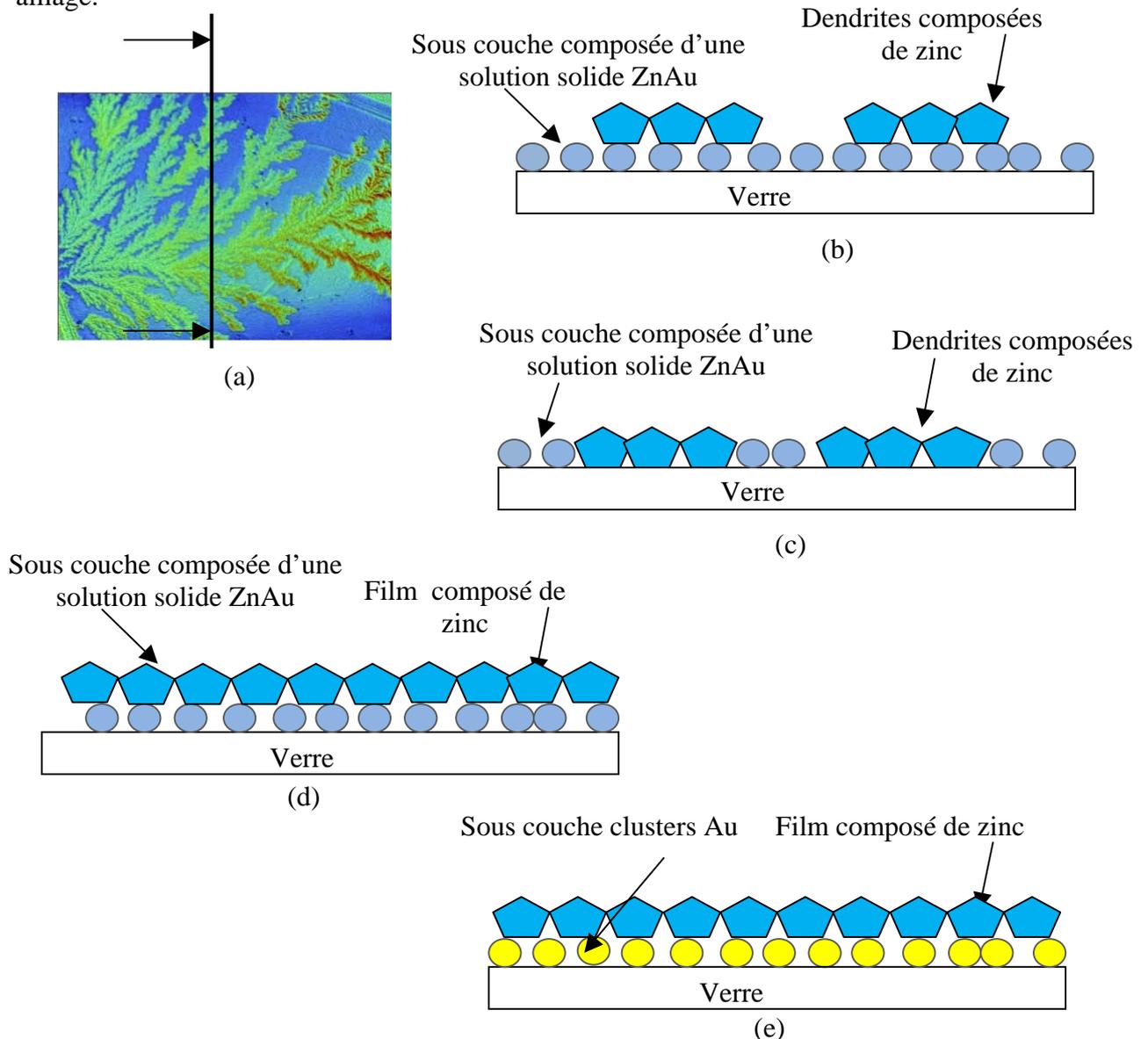


Figure IV.21. Représentation schématique des films suivant les mécanismes de croissance[8].

IV.5. Etude des nanoagrégats de zinc oxydés

L'oxydation de zinc à l'air libre commence dès l'ouverture de la cellule, cependant elle demeure néanmoins très lente et concernerait uniquement une partie de l'échantillon (oxydation des gros grains de zinc). Des échantillons exposés à l'air libre durant un mois n'ayant été que partiellement oxydés, nous avons choisi de réaliser des oxydations par des recuits aux températures comprises entre 350 et 500°C (température de fusion de substrat de verre 550°C) durant 1,5 heures. Cette méthode d'oxydation entre dans la perspective de déterminer les conditions opératoires d'obtention des nanoagrégats de l'oxyde de zinc. Cette étude a été effectuée sur des dépôts réalisés à 28,86 mA/cm², oxydé par un recuit de 450°C pendant 1.5 heure sous atmosphère ambiante. Cette température d'oxydation à été choisie suivant notre expérience afin d'assurer l'oxydation totale de la couche déposée de zinc.

IV.5.1. Etude morphologique

Cette étude nous permet d'effectuer un contrôle sur la qualité des nanoagrégats après oxydation. Une première observation à l'œil permet de déterminer si les couches électrodéposées sont oxydés. Cette oxydation se traduit par changement de la couleur du dépôt qui passe d'un état grisâtre à transparent.

L'observation au MEB des échantillons oxydés (figure IV.22) permet de déduire que malgré le recuit effectué entre 350 et 500 ° C, la taille des grains n'évolue quasiment pas. La sous-couche de petits grains et la couche de gros grains sont toujours présentes.

Les images d'AFM des dépôts oxydés sous ces conditions (figure IV.23) montrent également que la taille des grains ne semble pas avoir évolué. Il est constitué d'un tapis de grains très fins recouvert à certains endroits de grains de taille plus importante constitués probablement de zinc oxydé.

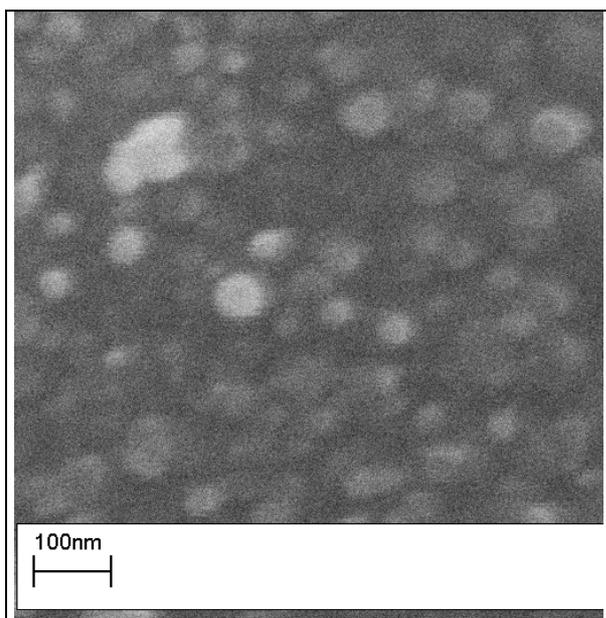


Figure IV.22. Micrographie MEB d'un dépôt oxydé par un recuit de 450°C pendant 1.5 heure sous atmosphère ambiante.

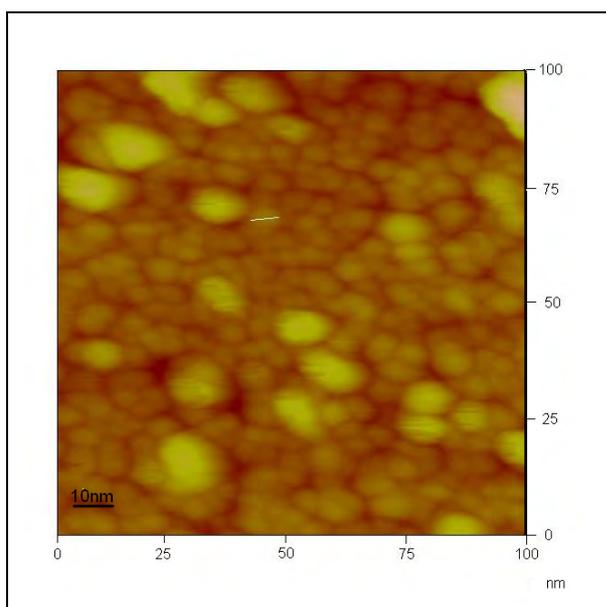


Figure IV.23. Micrographie AFM d'un dépôt oxydé par un recuit de 450°C pendant 1,5 heure sous atmosphère ambiante.

IV.5.2. Diffraction des rayons X en incidence rasante des nanoagrégats de zinc oxydés

Les analyses par diffraction des rayons X en incidence rasante montrent que la composition des dépôts ne dépend pas de la densité de courant utilisée lors de leur réalisation.

La figure IV.24 montre les diagrammes indexés de diffraction de rayons X d'un film de ZnO électrodéposé avec une densité de courant de 28.86 mA/cm² et obtenu par oxydation à la

température de 450°C pendant 1h et 30min à l'air libre. Les indices de Miller sont indiqués sur chaque crête de diffraction. Tous les pics de diffraction dans la figure IV.24 ont été identifiés comme étant ceux de l'or (substrat flash d'or/verre) et de l'oxyde de zinc (ZnO). Ces modèles sont déterminés en coordination avec le fichier de (JCPDS 00-036-1451) pour le ZnO hexagonal. Ceci indique clairement que le film de ZnO possède la structure du cristal de wurtzite hexagonale. Cinq pics apparaissent dans l'intervalle de 2θ (30° à 60°) de spectre de diffraction de film, et sont correspondent aux plans (100), (002), (101), (102) et (110) de la structure cristalline hexagonale de ZnO. L'orientation privilégiée située au pic (002), et d'autres orientations principales à (100) et (101) par rapport aux autres orientations. La taille moyenne de cristallites est obtenue en utilisant la formule de Scherrer (équation (IV-2)). Une valeur typique de taille de cristallite de 15 nm a été estimée pour le film de ZnO. Cette diminution de la taille des grains est en accord avec les résultats de Y. G. Wang [9] qui montre que la taille des grains de ZnO peut être inférieure ou supérieure à celle de Zn avant oxydation. Cette variation étant liée à la température du traitement.

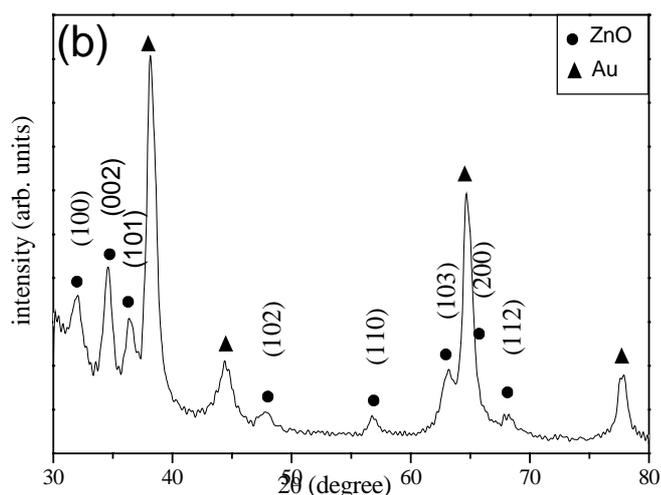


Figure IV.24. Spectres de diffraction de rayons X en incidence rasante de film de ZnO obtenu par oxydation à la température de 450°C pendant 1h et 30min à l'air libre.

IV.6. Propriétés Optiques :

La figure IV.25-a présente la transmission optique d'une couche mince de ZnO. On remarque que l'échantillon présente une transmission moyenne de l'ordre de 80 % dans le domaine du visible. La chute abrupte (brutale) de la transmission pour les longueurs d'ondes inférieures à 380 nm, correspond à l'absorption de ZnO due à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction.

La détermination du gap optique est basée sur le modèle proposé par J.Tauc [10], où E_g est relié au coefficient d'absorption α par :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (IV-3)$$

A est une constante,

E_g est le gap optique exprimé en eV,

$h\nu$ est l'énergie photonique en eV.

Le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ montre une dépendance linéaire. Ceci signifie que les films de ZnO sont de type semi-conducteur à transition directe. Le gap E_g est déterminé en extrapolant la partie linéaire de la courbe de $(\alpha h\nu)^2$ vers l'axe (x) jusqu'à $(\alpha h\nu)^2 = 0$, comme le montre sur la figure IV.25-b. On obtient la valeur du gap optique $E_g = 3.17\text{eV}$.

La valeur de 3.17eV obtenu pour le gap optique de bande est relativement inférieure à ceux des monocristaux de ZnO (3.37eV). Dans le cas de nos films de ZnO, la valeur plus basse du gap E_g peut être également due à la plus grande densité des états de donneurs près de la bande de conduction, déterminée par les lacunes d'oxygène [11].

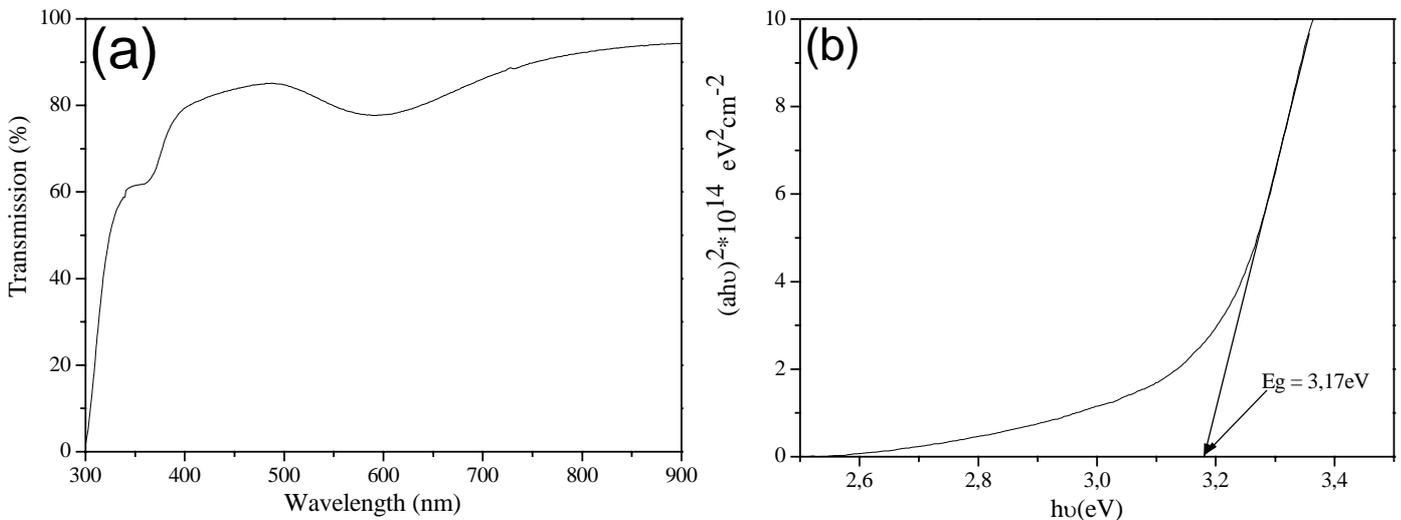


Figure IV.25. Le spectre de transmission d'UV-vis d'une couche mince de ZnO électrodéposé à $28,86 \text{ mA/cm}^2$ et soumis à un traitement thermique à 450°C pour 1h et 30 minutes en air (a) et la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ (b).

IV.7. Test de la sensibilité d'une couche de ZnO au gaz de CO :

Les capteurs de gaz à base d'oxydes métallique ont été développés par Seiyama et Taguchi dans les années 60 [12,13]. Depuis, de nombreux travaux de recherches ont été réalisés et le sont encore à ce jour pour améliorer leurs performances. Ce type de capteur étant l'objet

principal de notre dépôt de couche sensible de ZnO. Le principe de détection repose sur la variation de conductivité électrique d'un oxyde métallique quand celui-ci est mis en contact avec un nouvel environnement gazeux. Selon la concentration et de la nature du gaz adsorbé sur la couche sensible de ZnO, et à une température de fonctionnement la conductivité électrique subit une variation remarquable. La résistance électrique de la couche sensible de ZnO a été changée lors de l'exposition à l'oxyde de carbone (CO) à une basse température de fonctionnement de 50°C pour les deux concentrations de 300ppm et 500ppm, comme montré dans la figure IV.26. De cette figure, on le note, que le signal pourrait retourner à sa valeur initiale après chaque cycle de mesure. Ceci indique que l'adsorption de la CO sur le film extérieur de ZnO était réversible. Le mono-oxyde de carbone CO adsorbée sur la surface a été sûrement désorbé quand le gaz de CO a été pompé dehors. On peut observer quand la concentration de CO accrue, la différence est devenue distincte. Sur la surface de grain de film, plus de molécules de CO peuvent réagir avec plus d'espèce de l'oxygène, et peuvent causer la diminution de la taille de barrière menant à la réduction de résistance électrique. La sensibilité des capteurs de gaz à semiconducteur peut être attribuée à la sorption chimique de l'oxygène sur la surface d'oxyde de zinc et la réaction suivante entre l'oxygène adsorbé et le gaz examiné, qui cause le changement de résistance [14]. Les résultats demeurent encourageants à l'avenir. En effet, nous avons prouvé que le capteur de gaz est opérationnelle puisqu'elle est sensible au gaz CO avec une réversibilité plutôt acceptable[15].

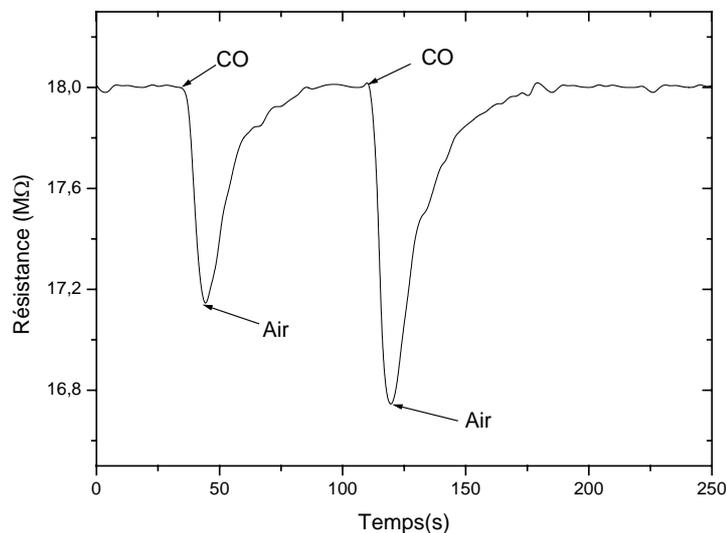


Figure IV.26. La variation de la résistance dynamique d'un film de ZnO adsorbé par le CO à une température de fonctionnement de 50°C et à deux pressions différentes.

IV.8. Conclusion

Cette étude a été consacrée aux croissances obtenues à différentes densités de courant et à l'étude de leur oxydation.

Les analyses effectuées par les différentes techniques de caractérisation ont donné des résultats cohérents. Ces analyses montrent que les caractéristiques microstructurales et morphologiques des croissances dépendent à la fois de l'épaisseur du flash d'or effectué sur le substrat et de la densité de courant[16].

Par ailleurs, quand la densité de courant est comprise entre 6 et 18 mA/cm², les croissances se présentent sous forme de couches minces généralement fractales. Une présence des gros grains de taille comprise entre 20 et 100 nm est observée sur une sous-couche composée d'un tapis de petits grains de l'ordre de 8 nm en moyenne. Les résultats obtenus montrent également que ce dépôt se compose de zinc (β -Zn) correspondant aux gros grains et d'un alliage ZnAu correspondant aux grains plus fins. Une irrégularité du dépôt est montrée pour ces densités de courant : la présence de grains fins se retrouve sur tout le dépôt et l'apparition des gros grains n'est que progressive sur le long du dépôt. La vitesse de croissance et la concentration élevée des porteurs de charges sur l'avant du dépôt sont responsables de la formation de ces gros grains.

Pour les densités de courant comprises entre 18 et 36 mA/cm², les croissances présentent uniquement des grains fins (inférieur à 20 nm). Leurs morphologies macroscopiques se révèlent être des couches continues. L'étude structurale a montré qu'elle se compose uniquement d'alliage ZnAu.

L'ensemble des résultats montre l'existence de l'alliage ZnAu formé à température ambiante. Cette diffusion de zinc déposé dans l'or du substrat est en bon accord avec le travail de Devers [8] qui montre une nanocristallisation de cet alliage entre la taille de grains comprise entre 8 et 20 nm. C'est cette taille de grains qui compose notre sous-couche de petits grains.

L'oxydation, à des températures comprises entre 350 et 500°C, a permis sous différentes conditions opératoires d'obtenir la formation du oxyde de zinc. Cette formation s'effectue avec une quasi-stabilité des tailles de grains constituant les dépôts. Par ailleurs nous pouvons déduire de cette étude qu'une température de recuit comprise entre 380 et 450°C pendant une heure et demi sous atmosphère ambiante permet d'obtenir des nanoagrégats d'oxyde de zinc. Le film continu obtenu à 28.86 mA/cm² et oxydé à 450°C montre une structure dense de taille de grain de 15 nm, ainsi ayant une orientation privilégiée au pic (002) et la transmittance optique élevée (> 80%) dans la gamme de longueurs d'onde visible. L'étude du gap optique de bande donne un gap direct de 3,17 eV.

Les études préliminaires sur la sensibilité de la couche déposée de ZnO nous ont permis d'observer la détection de gaz de mono-oxyde de carbone CO. Pour une température proche à l'ambiante (50°C), nous avons observé une sensibilité comprise entre 0,2 et 0,4. Sous atmosphère de monoxyde de carbone, la sensibilité semble quasiment dominée par les échanges

des porteurs libres aux joints de grains et des gaz réducteurs. Deux effets peuvent expliquer, les sensibilités obtenues :

1-) la structure de la couche sensible : c'est une couche composée de nanograins connectés (surface couverte par une monocouche de grains).

2-) la présence de l'or du substrat pourrait jouer un rôle de dopant en améliorant la sensibilité comme les autres dopants [14,17].

Les temps de réponse, inférieurs à 10s, et de désorption, inférieurs à 50s, en font un capteur performant avec une très bonne réversibilité.

La sensibilité de la couche nanostructurée de ZnO au gaz de CO est relativement haute et elle est liée à l'effet de Joint de dimension de gains [18].

Références - Chapitre IV

- [1] V. Fleury, W. A. Watters, L. Allam, and T. Devers, *Nature*, 416 (2002) 719.
- [2] J. Dini, *Electrodeposition* (Noyes Publication, Park Ridge, New Jersey, 1992).
- [3] N. Mukherjee, Sk. Faruque Ahmed, K. K. Chattopadhyay, A. Mondal, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 4015.
- [4] J. N. Chazalviel, *Phys. Rev. A* 42 (1990) 7355.
- [5] J. N. Chazalviel, V. Fleury and M. Rosso. *Trends in Electrochemistry*, I, (1992) 231.
- [6] M. Matsushita, M. Sano, Y. Hayakawa, H. Honjo, Y. Sawada, *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984) 286.
- [7] B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd Ed., Prentice Hall, New York, 2001.
- [8] T. Devers. Thèse HDR, Université d'Orléans, 2008.
- [9] Y. G. Wang, S. P. Lau, H. W. Lee, S. F. Yu, B. K. Tay, X. H. Zhang, H. H. Hng, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 354.
- [10] J. Tauc, *Amorphous and Liquid Semiconductors*, Plenum, London, 1974.
- [11] G.G. Rusu, M. Gîrtan, M. Rusu, *Superlattice Microst.* 42 (2007) 116.
- [12] T. Seiyama, A. Kato, K. Fudjiishi, and M. Nagatani, *thin film. Anal. Chem.*, 34 (1962) 1502.
- [13] N. Tagushi, Japan patent, N°45-38200, (1962).
- [14] H. Gong, J.Q. Hu, J.H. Wang, C.H. Ong and F.R. Zhu, *Sens. Actuators B* 115 (2006) 247.
- [15] T. Mouet, T. Devers, A. Telia, Z. Messai, V. Harel, K. Konstantinov, I. Kante, M.T. Ta, *Applied Surface Science* 256 (2010) 4114.
- [16] Z. Messai, Z. Ouennoughi, T. Devers, T. Mouet, V. Harel, K. Konstantinov, N. Bouguechal, *Applied Surface Science* 257 (2010) 616.
- [17] Chunqiao Ge, Changsheng Xie and Shuizhou Cai, *Materials Science and Engineering B* 137 (2007) 53.
- [18] J.Q. Xu, Y.Q. Pan, Y.A. Shun, Z.-Z. Tian, *Sens. Actuators, B, Chem.* 66 (2000) 277.

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de ce travail présenté dans cette thèse nous avons étudié :

- Dans un premier temps la structure MIS formée sur InP dans un plasma micro-onde afin de réaliser des transistors de bonne qualité dans le domaine de l'électronique rapide.
- Dans une deuxième phase, notre travail s'est orienté vers l'élaboration et la caractérisation des nanostructures de ZnO sur des substrats isolants dans le but de réaliser un capteur de gaz.

Dans la première partie de cette thèse consacrée à la caractérisation de la structure MIS à base de l'InP où la connaissance du circuit modélisant l'interface entre le phosphore d'indium et son oxyde natif formé dans un plasma micro-onde était l'objet principal de cette partie du travail dans le but d'avoir des informations complémentaires à celles obtenues par d'autres techniques de caractérisations. Une caractérisation des états d'interfaces à partir de la conductance parallèle G_p/ω à différentes tensions de polarisation et à différentes températures, a révélé une densité d'états d'interface D_{ss} d'un continuum de deux niveaux pièges de l'ordre de $(10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{eV}^{-1})$. Ce dernier a été modélisé par deux niveaux pièges car il sont observé séparé à des températures inférieures à 285K.

Pour confirmé notre étude La mesure d'impédance dans différentes conditions permet de comprendre des phénomènes physiques à l'interface. Une étude de l'influence des paramètres du circuit équivalent par simulation des modèles rapportés dans la littérature nous a permis de cerner le modèle qui semble adapté à notre structure. Les paramètres du modèle choisi de Schokley – Read et Hall à deux niveaux pièges ont été estimés par optimisation. Une comparaison est présenté, des courbes simulées avec les résultats expérimentaux obtenus sur la structure Au/Oxyde natif/ InP.

La spectroscopie transitoire des niveaux profonds largement utilisé pour mesurer certains paramètres des niveaux profonds provenant des défauts cristallins des semiconducteurs. Bien qu'il n'ait aucun lien direct entre les résultats donnés par la DLTS et la nature des défauts, il est possible de faire des rapprochements entre les paramètres observés et l'origine physique des défauts. Pour faire ces rapprochements il est nécessaire d'augmenter au maximum la précision des résultats en utilisant d'autres techniques d'analyse. Ce travail a permis de contribuer à l'analyse des spectres DLTS où la fonction de corrélation issue de la détection synchrone. Depuis son introduction en 1974, l'extraction des paramètres caractérisant les niveaux profonds prévoit l'enregistrement d'un

nombre assez important de spectres, ce qui nécessite un nombre équivalent de balayage en température. Au lieu de tenir compte uniquement de la vitesse d'émission au pic DLTS dans la méthode d'exploitation classique de Lang, nous avons développé un programme permettant de calculer les vitesses d'émission e_n à plusieurs points d'un seul spectre et de calculer avec précision les paramètres du niveau profonds. Le principal avantage de cette méthode est l'enregistrement d'un seul spectre au lieu de plusieurs. Le programme de calcul que nous avons réalisé a été testé sur des spectres simulés et étendu à des spectres mesurés expérimentalement. Cependant, son utilisation reste limitée à des spectres ayant des formes symétriques. Pour un signal ayant une forme non symétrique, il faut le décomposer en des signaux de forme symétriques, et ce calcul est actuellement en perspective.

La seconde partie de cette thèse est consacrée à l'élaboration par la méthode d'électrodéposition des couches minces nanostructurées de ZnO sur verre ainsi que la synthèse et la caractérisation de ces couches. Les nanoagrégats de zinc ont été élaborés par la technique d'électrodéposition. Cette approche permet, grâce au modèle de diffusion de Chazalviel, d'obtenir des nanoagrégats métalliques sur des substrats isolants.

Nous avons vu que le mécanisme d'électrodéposition des couches minces de nanostructure de Zn était complexe et pas encore bien élucidé. Nous avons déterminé les conditions expérimentales pour élaborer ces nanoagrégats de zinc. Celles-ci dépendent principalement de la densité de courant. Suivant la densité de courant appliquée, la croissance de dépôt de couches minces de Zn peut se faire de deux manières différentes, soit dendritique soit continu. Nous avons également montré que ces conditions pouvaient être liées au chronopotentiogramme aux bornes de la cellule d'électrolyse.

L'étude des courbes de chronopotentiogrammes montre que les processus de germination-croissance sont, pour ce matériau, en bon accord avec le modèle théorique. Une corrélation entre les caractéristiques de ces courbes (E^* , t_{sand}), les conditions opératoires (concentration, densité de courant) et les propriétés microstructurales des films (taille des grains) a été développée.

Deux morphogénèses ont été obtenues : des couches continues monograins ou des couches dendritiques, formées d'arbres fractals.

Les couches électrodéposées ont fait l'objet d'une caractérisation structurale et morphologique par différentes techniques: les microscopies électronique à balayage, à force atomique et la diffraction de rayon X en incidence rasante.

Les couches minces ainsi déposées montrent bien la structure de la phase pure δ , les paramètres de maille sont légèrement supérieurs aux valeurs observées dans la littérature et la taille des grains calculée par la méthode de Scherrer est d'environ 8– 30nm.

Les observations par MEB montrent que les dépôts sont denses et que leur surface est moins rigoureuse. Des piqûres dans l'avant des arbres sont néanmoins observées, leur origine provient du dégagement d'oxygène qui a lieu lors du processus de dépôt utilisé.

Les mesures de diffraction des rayons X montrent que la croissance des couches s'effectue selon la direction (002) de la maille cristalline de ZnO.

On remarque que l'échantillon présente une transmission optique élevée (> 80%) dans la gamme de longueurs d'onde visible. L'étude du gap optique de bande donne un gap direct de 3,17eV.

L'étude sur les conditions d'oxydation de nanoagrégats de zinc électrocristallisés montre que le dépôt non oxydé est formé de nanograins d'alliage or/zinc et de zinc. La présence de l'alliage ZnAu ne permet pas une oxydation de nos dépôts à la température ambiante. Les essais d'oxydation en température ont permis de déterminer qu'un traitement d'oxydation à l'air d'une durée de 1,5 heures à 380°C sous 10 mbar d'oxygène semble optimale à la réalisation d'une couche nanostructurée de ZnO.

Les tests réalisés sous atmosphères polluées sont caractérisés par une grande sensibilité et une bonne réversibilité de la réaction. Au cours de ces tests, on a constaté qu'à une température de fonctionnement du capteur proche de l'ambiante (50°C) la sensibilité est acceptable avec le temps de réaction et une vitesse de réversibilité remarquable. Donc notre structure peut être utilisée comme détecteur de gaz nocif CO à une température de fonctionnement proche de l'ambiante.

La méthode utilisée pour l'élaboration de capteurs d'atmosphères réductrices allie tous les avantages de l'électrochimie (coût faible, pureté des métaux, température ambiante, mise en œuvre simple) à la réalisation de grains nanométriques d'oxyde.

Enfin, ces travaux de recherche appliquée ont montré que ce procédé est désormais industrialisable : une plaque de verre de 1m² permet de fabriquer environ 400 000 capteurs.

Des perspectives peuvent être envisagées à ce travail :

- la mesure de la sensibilité par rapport à d'autres gaz nocifs,
- le développement de la sélectivité du capteur par adjonction de dopants dans sa structure. Ces dopants pourraient être introduits lors de l'électrodéposition (nature du flash ou dans l'électrolyte),

- l'étude du capteur ZnO en milieu liquide où on peut penser que le fait que le capteur soit fabriqué en phase liquide, le rend apte à fonctionner dans ce milieu. Cette étude pourrait mener à la détection du CO dans le sang sous sa forme libre ou dans le pourcentage de carboxyhémoglobine COHb.
- la réalisation d'une structure à hétérojonction de ZnO/InP par la méthode d'électrodéposition afin de l'utiliser cette structure dans les applications photovoltaïques.

Résumé (Abstract) ملخص

Résumé :

Les semiconducteurs III-V et II-VI sont des éléments essentiels pour le développement des composants hyperfréquences, optoélectroniques, circuits logiques et capteurs de gaz. Parmi ceux-ci, le phosphure d'indium et l'oxyde de zinc, ce sont des matériaux importants dans la réalisation des composants électroniques. L'intérêt de ces deux matériaux dans notre étude avait pour objectif :

- La caractérisation des structures MIS sur InP formées dans un plasma micro-onde et destinées à la fabrication des transistors à effet de champ.
- L'étude et la caractérisation des nanostructures à base de ZnO destinées à la fabrication de capteurs de gaz.

Cette observation a conduit à rechercher une méthode de passivation de la surface de l'InP, dans ce but, un diélectrique mince de qualité suffisante est formé pour pouvoir lui appliquer les méthodes de caractérisation électrique. L'étude a été consacrée à l'extraction des paramètres de pièges par analyse de la dispersion en fréquence de la conductance parallèle. A priori, la localisation des centres d'impuretés est difficile. Après l'analyse des résultats obtenus le modèle considéré est celui de RSH (Read Schokley Hall) à deux niveaux pièges.

les capteurs à base de matériaux semi-conducteurs, en particulier l'oxyde de zinc, sont des grands alliés dans la détection d'un seuil de nocivité. Ces détecteurs sont basés sur la variation de conductance de la surface en fonction de la concentration et de la quantité de gaz adsorbé. Dans ce cadre la technique de l'électrodéposition a été employée afin de produire des couches nanométriques d'oxyde de zinc sur des substrats isolants de verres. La croissance et la formation d'une couche mince de Zn par la technique d'électrodéposition dans une solution aqueuse de ZnSO_4 ont été étudiées en fonction de la concentration d'électrolyte et la densité de courant appliquée. Après une oxydation thermique, une caractérisation de la morphologie structurale de la couche déposée a été effectuée par : Microscopie Optique (OM), Microscopie à Force Atomique (AFM), Microscopie Electronique à Balayage (SEM) et par diffraction des Rayons X (GIXD) en incidence rasante. Ces techniques de caractérisations ont montrées que la taille de grains des films déposés après oxydation à une température de 450°C est comprise entre 5 et 15 nm, ainsi que la structure est de nature polycristalline avec plusieurs orientations. La spectrophotométrie UV/visible confirme qu'il est possible d'obtenir de bons films transparents de ZnO avec une transmittance moyenne de 80% environ dans la région du visible, ainsi que le gap optique de film déposé de ZnO a également la valeur de 3,17 eV.

Abstract :

Semiconductors III-V and II-VI are essential elements for the development of the components ultra high frequencies, optoelectronics, logical circuits and gas sensors. Among those, the indium phosphide and the zinc oxide, these are materials significant in the realization of the electronic components. The interest of these two materials in our study aimed at :

- Study and the characterization of the MIS structure on InP intended for manufacture of field-effect transistors.
- The study and the characterization of nanostructures containing ZnO intended for the manufacture of gas sensors.

This observation resulted in seeking a method of passivation of the InP surface, to this end, dielectric thin of sufficient quality is formed to be able to apply the methods of electric characterization to him. The study was devoted to the extraction of the parameters of traps by analysis of dispersion in frequency of the parallel conductance. A priori, the localization of the centers of impurities is difficult. After the analysis of the results obtained the model considered is that of RSH (Read Schokley Hall) on two levels traps.

The sensors containing semiconductor materials, in particular the zinc oxide, are large allies in the detection of a threshold of harmfulness. These detectors are based on the variation of conductance of surface according to the concentration and the quantity of adsorbed gas. Within this framework the electrodeposition technique was used in order to produce nanometric zinc oxide films on glass insulating substrates. The effect of electrolyte concentration and applied current density on the formation and growth of electrodeposited Zn thin films in aqueous solutions of ZnSO₄ were studied. After a thermal oxidation, a characterization of the structural morphology of the films deposited was carried out by: Optical Microscopy (OM), Atomic Force Microscopy (AFM), Scanning Electron Microscopy (SEM) and by grazing incidence X-rays diffraction (GIXD). These characterization techniques show that the grains size of the films after oxidation at temperature 450°C is between 5 and 15nm, as well as the structure is polycrystalline nature with several orientations. UV/visible spectrophotometry confirms that it is possible to obtain transparent good ZnO films with an average transmittance of approximately 80% within the visible wavelength region, as well as the optical gap of obtained ZnO films is 3.17eV.

ملخص:

تعتبر أنصاف النواقل V-III و VI-II عناصر أساسية في تطوير مكونات الموجات ذات الترددات العالية، الإلكترونيات الضوئية، دوائر المنطق و أجهزة استشعار الغاز، و يعد فوسفيد الانديوم و أكسيد الزنك مواد فعالة في تكوين المكونات الالكترونية و لتخصيصنا أهمية كبيرة لهاتين المادتين في دراستنا دور فعال في :

_دراسة و وصف كل من

هياكل MIS على InP من اجل تصنيع الترانزيستورات ذات التأثير الحقلي.

هياكل النانو دو القاعدة الأكسيد الزنكية الموجهة لتصنيع مستشعر الغاز.

وقد أدت هاته الملاحظة إلى البحث عن طريقة لتحميل سطح InP وفي هادا الصدد قمنا بتشكيل عازلة رقيقة ذات نوعية جيدة لتكون قادرة على تطبيق أساليب طرق الوصف الكهربائي.

إن أجهزة الاستشعار على أساس المواد الشبه الموصلة و أكسيد الزنك خاصة تساعد بشكل كبير في الكشف عن عتبة الضرر، هاته الكواشف تركز أساسا على التغيير في الناقلية من السطح اعتمادا على تركيز و كمية الغاز الممتصة، و في هادا الإطار تم استخدام تقنية الالكتروديوبوزيسيون لانتاج طبقات النانومتر لأكسيد الزنك على أسطح دعائمات من الزجاج العازل.

ولقد تمت دراسة نمو و تكوين طبقة رقيقة من Zn بتقنية الالكتروديوبوزيسيون في محلول مائي بحسب تغييرات تركيز الالكترووليت و الكثافة الحالية للتيار المطبق.

و بعد الاكسدة الحرارية عمل على وصف الشكل البنيوي لطبقة Zn المستعملة بواسطة المجهر الضوئي (OM) , المجهر ذي القوة الدرية (AFM) , المجهر الإلكتروني الماسح , و حيود إشعاعات (GIXD) الآتية الشبه المتوازية مع السطح.

وقد اظهرت تقنيات الوصف هاته أن حجم و بنية الحبة في الفلم الناتج بعد أكسدتها عند درجة حرارة 450°C ما بين 5-15 نانومتر ذوا بنية طبيعية كريستالية ذات أبعاد مختلفة.

السيكتروفوتومتري (Uv) المرئية أكدت انه من الممكن الحصول على أفلام شفافة و جيدة من ZnO مع نفاذية متوسطة تقدر ب 80% تقريبا في المنطقة المرئية، كما أن الفجوة البصرية للفلم الناتج عن ZnO (أكسيد الزنك) كانت ذات قيمة تقدر ب 3,17 إلكترون فولت.