

République Algérienne Démocratique et Populaire

*Ministre de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique*

Université Mentouri - Constantine

*Faculté Des Sciences
Département de Physique*

N° d'ordre :

Série :

Mémoire

Présenté Pour Obtenir Le Diplôme de Magistère

En Science des Matériaux

Option : Semiconducteurs

Par : Mlle Lilia Salmi

THEME

**Caractérisation des états d'interfaces des joints de grains dans
CdTe**

Devant le jury :

Président :	A. Djemel	Prof. Univ. Mentouri Constantine
Rapporteur :	M. S. Ferah	M. C. Univ. Mentouri Constantine
Examineurs :	M. S. Aida	Prof. Univ. Mentouri Constantine
	M. Sebais	Prof. Univ. Mentouri Constantine
	A. Telia	M. C. Univ. Mentouri Constantine

Soutenue le : 20 / 06 / 2006

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au laboratoire de physico-chimie des semiconducteurs de l'université de Constantine.

*Je tiens à remercier, **Monsieur M.S.Ferah** maître de conférences, à l'Université de Constantine qui ma proposé le sujet et dirigé mon travail.*

*Je suis très sensible à l'honneur que me fait **Monsieur A. Djemel** professeur à l'Université de Constantine, de présider mon jury.*

*Je suis très heureux d'exprimer mon profond respect et ma gratitude à **Monsieur M. S. Aida**, professeur en physique à l'Université de Constantine, en acceptant d'être membre du jury d'examen.*

*Je suis très reconnaissante à **Monsieur M. Sebais**, professeur à l'Université de Constantine, **Monsieur A. Telia** maître de conférences à l'Université de Constantine, qui mon fait l'honneur d'accepter de juger ce travail.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements et ma profonde reconnaissance à **M. S. Nemouchi**, pour l'aide qui ma apporté.*

*Je voudrais également remercier tous les membres du laboratoire de des couches minces est plus particulièrement **Monsieur M. S. Aida** pour l'aide qui ma apporté, et tous les membres du laboratoire de physico-chimie des semiconducteurs.*

J'exprime aussi ma profonde gratitude à tous mes enseignants, dans tous les cycles

*Je tiens à remercier très chaleureusement mes amies **A. Louisa, G. Hanane** pour leur aide, et surtout pour leur soutien moral.*

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à ma mère et mon père, mes frères, mes sœurs pour leur soutien moral.

b) Le réseau "Displacement Shift Compete"(D.S.C)	26
c) Le réseau "0"	26
I. 5. 3. Description à base de dislocation	26
I. 5. 4. Approche atomistique	29
a) Modèle énergétique	30
b) Modèle des unités structurales	31
I. 5. 5. Structure d'équilibre d'un joint de grain.....	32
I. 6. Etude théorique du contact métal-semiconducteur	33
I. 6. 1. Introduction	33
I. 6. 2. Le contact redresseur.....	33
a) Le contact redresseur idéal.....	33
b) Le contact redresseur réel et la notion d'états de surface	35
I. 6. 3. Zone de charge d'espace	36
a) Champ et potentiel électrique.....	36
b) Capacité	37
I. 6. 4. Le contact ohmique.....	39
<u>Chapitre II</u> : Propriétés électriques des joints de grains	
II. 1. Introduction.....	40
II. 2. les propriétés électriques créées par le joint de grain.....	41
II. 2. 1. Introduction.....	41
II. 2. 2 .La structure électronique associé aux joints de grains	41
II. 2. 2. 1. Introduction.....	41
II. 2. 2. 2.Distorsion locale : bande queues dans la densité d'électron locale	41
II. 2. 2. 3. les liaisons pendantes introduisent des niveaux profonds.....	43
II. 2. 2. 4. Les niveaux associés avec la ségrégation des impuretés au joint de grain.....	43
II. 3. Formation de la barrière de potentiel d'un joint de grain.....	44
II. 3. 1. Modèle des états d'interfaces	44
II. 3. 2. Modèle de ségrégation	45
II. 4. L'effet électrique des impuretés au joint de gain.....	46
II. 5. Détermination de la hauteur de la barrière de potentiel	48
II. 5. 1.Mode de distribution de la densité des états d'interfaces.....	51
a) Distribution uniforme d'états du joint de grain	52
b) Distribution monoénergétique des états du joint de grain	53

c) Distribution exponentielle des états du joint de grain	53
II. 5. 2. Quasi-niveau de Fermi des électrons localisés au joint de grain.....	54
II. 5. 2. 1. Valeurs d'équilibre des taux d'émission et de capture d'électrons à l'interface.....	54
II. 5. 2. 2. Quasi-niveau de Fermi des électrons d'interface.....	55
II. 6. Charge portée par le joint à l'équilibre	56
II. 7. transport des porteurs de charge majoritaire à travers le joint	60
II. 7. 1. Base champ : conduction orthogonale.....	60
a) l'émission thermoïonique.....	60
a) Effet tunnel	60
b) Diffusion	60
II. 7. 2. Haut champ : conductance orthogonale.....	61
II. 7. 3. Courant des porteurs de charge majoritaire à travers le joint	61
II. 7. 4. Conductance longitudinale	65
II. 8. Corrélation entre l'activité électrique et la structure du joint de grain.....	65
II. 8. 1. introduction.....	65
II. 8. 2. L'origine intrinsèque et extrinsèque de l'activité électrique du joint de grain	65
II. 9. Détermination de $N_T(E)$	69

Chapitre III : Caractérisation

III. 1. Introduction.....	71
III. 2. Techniques de caractérisation de l'activité électrique du joint de grain	71
III. 2. 1. Technique capacitive.....	71
III. 2. 2. Microscopie d'impédance à balayage.....	72
III. 2. 3. La méthode de conductance.....	72
III. 2. 4. Spectroscopie photoluminescence	73
III. 2. 5. Microscopie électronique à balayage en mode courant induit.....	74
III. 3. Technique de caractérisation électrique des états du joint de grain	74
III. 4. Préparation de l'échantillon	75
III. 4. 1. Polissage mécano-chimique.....	76
III. 4. 2. Réalisation des contacts	76
III. 4. 2. 1. Contacts ohmique.....	76
III. 4. 2. 2. Contact Schottky	77
III. 5. Caractérisation électrique de l'échantillon.....	80

III. 5. 1. Mesure de la résistivité	80
III. 5. 2. Caractérisation du contact Schottky	81
III.5. 2. 1. Caractéristique courant – tension	81
III. 5. 2. 2. Caractéristique capacité – tension	81
a) La mesure C (V).....	81
b) Mesure de la concentration du dopage	81
III. 6. Caractérisation électrique du joint de grain	82
III. 6. 1. Détermination de la hauteur de barrière de potentielle due au joint de grain à l'équilibre.....	83
III. 6. 2. Caractérisation du joint de grain à l'équilibre.....	85
III. 6. 3. Caractérisation distribution de la densité moyenne des états d'interface du joint de grain dans le gap.....	86

Chapitre IV : Résultats et interprétations

IV. 1. Introduction.....	87
IV. 2. Caractérisation de matériau.....	87
IV. 2. 1. Type de conductivité.....	87
IV. 2. 2. Mesure de la résistivité.....	87
IV. 2. 3. Concentration du dopage.....	88
IV. 2. 4. Barrière de potentiel.....	88
IV. 2. 5. Facteur d'idéalité.....	88
IV. 3. Caractérisation électrique du joint de grain	91
IV. 3. 1. Courant électrique à travers le joint de grains.....	91
IV. 3. 2. La caractéristique capacité tension.....	94
IV. 4. Détermination de la hauteur de barrière de potentielle due au joint de grain à l'équilibre	99
IV. 4. 1. Première méthode.....	99
IV. 4. 2. Deuxième méthode.....	99
IV. 4. 3. Troisième méthode.....	101
IV. 5. Caractérisation du joint de grain à l'équilibre.....	101
IV. 6. Effet de température.....	102
IV. 7. Distribution de la densité moyenne des états d'interface du joint de grain dans le gap.....	105
Conclusion générale.....	107
Références	109

Introduction générale

La consommation d'énergie est de plus en plus croissante dans les villes, alors que la réserve de carburant (pétrole, gaz, charbon, etc...) dans le monde entier peut être épuisée entre 2020 et 2060[1]. Les sources d'énergies renouvelables sont nécessaires pour maintenir les types de consommations d'énergies aux quels les gants se sont habitués, ces sources énergétiques tel que la puissance de vent, l'énergie hydroélectrique et l'énergie solaire sont disponibles.

La conversion de la lumière du soleil en électricité est aisément disponible par l'utilisation des piles solaires. Plusieurs types de piles solaires existent aujourd'hui, les principaux matériaux étant le silicium cristallin, le silicium amorphe, le gallium-arséniure cristallin, le cuivre-indiumgallium-disellénide polycristallin, et le cadmium-tellure polycristallin.

Les propriétés uniques de CdTe lui font un matériau idéal pour plusieurs applications: cellules photovoltaïques, détecteurs nucléaires, modulateurs électro-optiques de rendement élevé et dispositifs photorefractive. Ce matériau peut montrer les deux types de conductivités n et p , qui fait la technologie de diode [2] et les transistors à effet de champ [3]. Les semi-magnétiques à base de CdTe, comme CdMnTe, montrent des propriétés extrêmement passionnantes qui jusqu'à maintenant n'ont pas été complètement exploitées[4]. CdTe est un composant d'alliage ternaire CdHgTe, qui est l'un des matériaux industriels principaux pour la détection infrarouge. CdZnTe est employé comme substrat pour le dépôt épitaxie des couches de HgCdTe, et en tant que détecteur nucléaire, ce qui représentent une application d'un énorme potentiel principalement pour des buts médicaux..

Les propriétés des piles solaires à base de CdTe sont limitées, en particulier en raison de la nature polycristalline puisque Les joints de grains sont des régions de désordres, caractérisé par la présence d'un grand nombre des états défauts due à la rupture des liaisons atomiques et à la ségrégation des impuretés, ces états pièges fonctionnent comme des pièges effectifs des

porteurs de charges ; Ceci conduit à l'apparition d'une barrière de potentiel ce qui empêche l'écoulement des porteurs majoritaires est minoritaires depuis un grain à un autre ce qui cause la perte d'électricité, alors il affect les propriétés électriques et optiques du matériau.

Dans cette étude On s'intéressera en particulier à la caractérisation de la distribution des états d'interfaces dans le gap par la méthode de déconvolution de Seager. Dans le premier chapitre nous avons regroupé quelques propriétés des semiconducteurs II-VI, et nous avons exposé également les propriétés générales du CdTe et aussi les différents types de défauts dans CdTe, en particulière les défauts ponctuelles. Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des propriétés électriques du joint de grain dans les semiconducteurs, et on décrira la formation de la barrière de potentiel du joint de grain et les différents modes de distributions des états d'interfaces, puis la charge portée par ce joint à l'équilibre ensuite le transport des porteurs de charge majoritaires à travers le joint et enfin la corrélation entre l'activité électrique et la structure. Dans le troisième chapitre nous avons exposé les différentes étapes de notre caractérisation expérimentale. Le chapitre quatre contient les résultats expérimentaux et leur interprétation, ce travail est terminé par une conclusion générale qui fait ressortir les principaux résultats de cette étude.

Généralités

I. 1. Introduction

Les semiconducteurs à large bande interdite tels que les II-VI (CdS, CdTe, ZnS) Offrent de nouvelles perspectives surtout dans le domaine de l'optoélectronique, une des branches de la recherche sur les propriétés optiques de ces matériaux, qui est consacrée à l'étude des composés II-VI qui font l'objet d'une activité de plus en plus importante. Ces derniers ont un grand gap d'énergie qui permet d'envisager par exemple, la possibilité de fabriquer des sources lasers et des filtres optiques travaillant dans le domaine des courtes longueurs d'ondes (bleu et proche ultraviolet).

I. 2. Les semiconducteurs II-VI

I. 2. 1. Structure cristalline

La cristallographie des composés MN (Métallique et Non-métallique) pose quelques problèmes du fait du polymorphisme de ces composés. Ils peuvent avoir des structures cristallines de deux types principaux : la structure cubique du type sphalérite et la structure hexagonale du type wurtzite.

Ces structures se caractérisent toutes les deux par une disposition tétraédrique des atomes. Elles peuvent aussi former différents polytypes de structures analogues [1], qui maintiennent la disposition tétraédrique des atomes et qui ne sont en fait que des structures dérivées de la sphalérite et de la wurtzite.

Sous l'action des fortes pressions extérieures, certains de ces composés peuvent acquérir une structure de type (NaCl), caractérisée par une disposition octaédrique des atomes. Bien que

ces phases soient instables dans les conditions usuelles, elles peuvent subsister aux basses températures.

a) Structure sphalérite (Blende de Zinc)

Tous les composés MN peuvent former des cristaux de la même structure que la blende ZnS (fig. I-1). Le groupe spatial de ce composé est $F\bar{4}3m$. Chaque maille élémentaire comporte quatre molécules de ZnS, dont les atomes occupent des positions bien déterminées, définies par les coordonnées suivantes :

- Quatre atomes de S dans les positions : $(0, 0, 0)$; $(0, 1/2, 1/2)$; $(1/2, 0, 1/2)$; $(1/2, 1/2, 0)$.
- Quatre atomes de Zn dans les positions : $(1/4, 1/4, 1/4)$; $(1/4, 3/4, 3/4)$; $(3/4, 1/4, 3/4)$; $(3/4, 3/4, 1/4)$.

Tout atome d'une espèce possède un entourage de 4 atomes de l'autre espèce placés aux sommets d'un tétraèdre régulier, se trouvent à une distance $\frac{\sqrt{3}}{4}a$. Tout atome a un entourage de 12 atomes de la même espèce dans la deuxième sphère de coordination ; ces derniers sont à une distance de $\frac{1}{\sqrt{2}}a$ de l'atome considéré.

b) Structure de la wurtzite

Les composés II-VI peuvent former des cristaux ayant la structure de la wurtzite qui est la variété hexagonale de ZnS ou du zincate (ZnO).

La figure (I-2) illustre la répartition des atomes métalliques (M) et non-métalliques (N) dans la structure de la wurtzite.

Le groupe spacial de cette structure est $P6_3mc$. Chaque maille élémentaire comporte deux molécules de ZnS, les deux atomes de Zn occupent les positions $(2/3, 1/3, 1/8)$ et $(0, 0, 5/8)$; et les deux atomes de S occupent les positions $(0, 0, 0)$ et $(2/3, 1/3, 1/2)$ avec $u = a/c \approx 3/8$. Chaque atome Zn est lié à quatre atomes S disposés aux sommets d'un tétraèdre

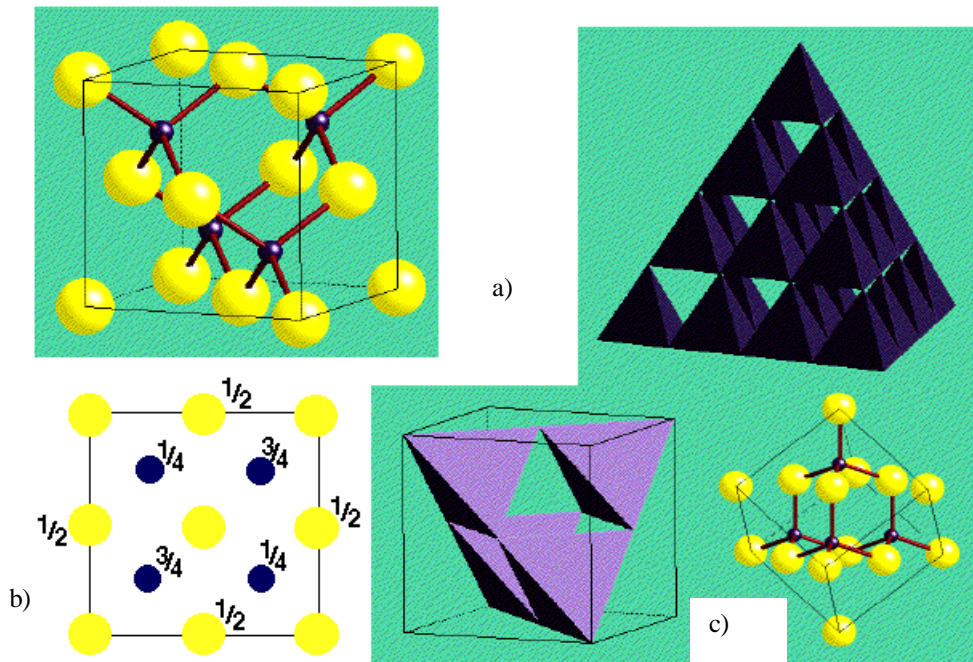


Figure I-1 : a) La structure sphalérite, b) Projection de la structure sur le plan (001), c) Représentation polyédrale de la coordination tétraédrique dans cette structure

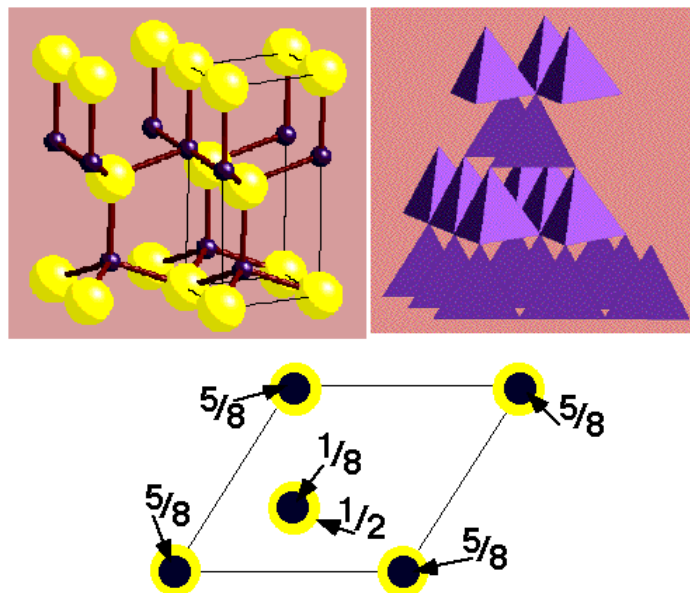


Figure I- 2: a) Structure wurtzite b) Projection de la maille élémentaire de la structure sur le plan (001) c) Représentation polyédrale de la coordination tétraédrique dans cette structure

Autour de chaque atome on trouve 12 voisins de la 2^{ème} sphère de coordination. Les cristaux à structure wurtzite n'ont pas de centre de symétrie.

Il existe une corrélation étroite entre les structures de la blende et de la wurtzite figure (I-3) qui permet d'établir une relation précise entre les paramètres de la maille élémentaire du réseau hexagonale et ceux de la variété cubique du même composé :

$$a \text{ (hexagonal)} = \frac{1}{2} \sqrt{2} a \text{ (cubique)} = \frac{1}{\sqrt{2}} a \text{ (cubique)}.$$

$$c \text{ (hexagonal)} = \frac{2\sqrt{3}}{3} a \text{ (cubique)} = \frac{2}{\sqrt{3}} a \text{ (cubique)}$$

I. 2. 2. Propriétés physiques et physico-chimiques des composés II - VI

Les composés II-VI se caractérisent par des points de fusion relativement élevés et des pressions de vapeur plus petites ceci est du à la différence des propriétés de leurs éléments constituant ; ces matériaux se dissocient par augmentation de température selon l'équation d'équilibre générale:



Des recherches [2] ont permis d'établir que la phase gazeuse est composée d'atomes et de molécules des éléments constituant, et que la vapeur des éléments du groupe VI est essentiellement composée des molécules diatomiques [1]. Les pressions de vapeur partielles des constituants M (II) et N (VI) sont reliées entre elles par l'équation :

$$K_P = P_M^n P_N^n$$

Où K_P est la constante d'équilibre de la réaction.

I. 2. 3. Structure de bande des composés II-VI

Un semiconducteur est un isolant dont la bande interdite qui sépare la dernière bande pleine dite de valence, de la première bande vide dite bande de conduction est assez étroite, pour permettre une excitation thermique des porteurs à température ambiante. Si les extrémas (min et max) de la bande de conduction et de valence sont pour la même valeur du vecteur d'onde k ($\Delta k = 0$) on dit que le semiconducteur a gap direct $E_g = \hbar n_g$

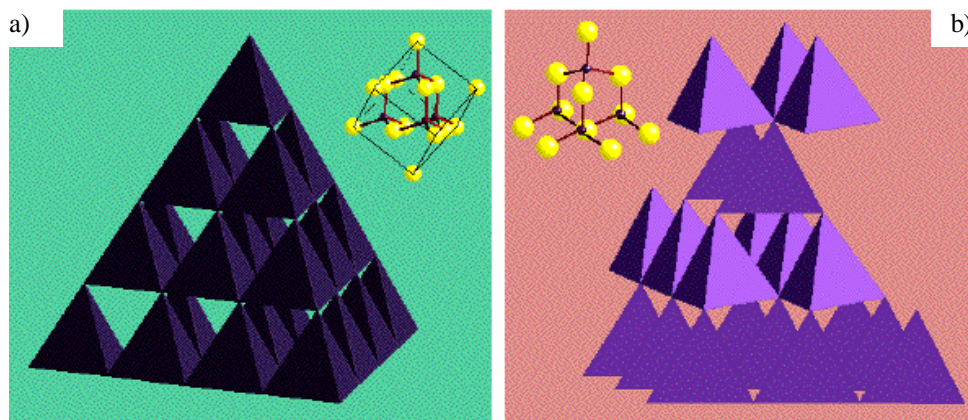


Figure I-3 : Comparaison entre la représentation polyédrale de la coordination tétraédrique a) de la structure sphalérite b) de la structure wurtzite

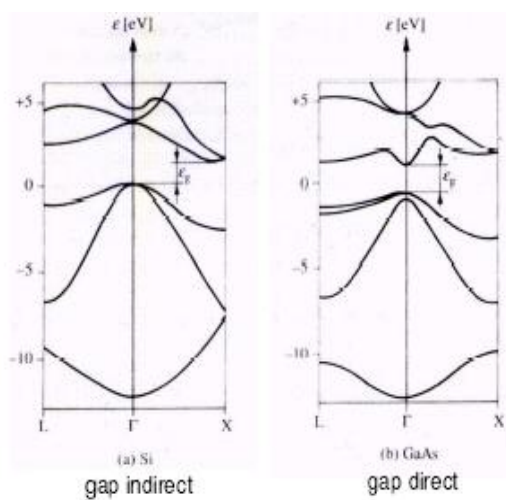


Figure I-4 : Transitions électroniques entre les extrémas des bandes de valence et de conduction
 a) Semiconducteur à gap indirect (Si).
 b) Semiconducteur à gap direct (GaAs).

Dans le cas où les extremas sont décalés ($\Delta k \neq 0$) le semiconducteur est à gap indirect, et donc $E_g = \hbar\omega + \hbar W$ où W est la fréquence du phonon.

La structure de bandes des semiconducteurs II-VI est caractérisée par un gap direct où le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence correspondent à la même valeur vecteur d'onde ($k = 0$), qui est le centre de la zone de Brillouin [3]. La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect comme le silicium (figure I-4).

Les composés semiconducteurs II-VI ont une bande de conduction due à l'orbitale $5s$ de l'atome de la colonne II et une bande de valence due à l'orbitale $3p$ de l'atome de la colonne VI [4]. La largeur de la bande interdite de ces composés tend à diminuer lorsque le numéro atomique moyen augmente ; cette diminution est due au fait que le niveau s cherche à se situer au-dessous des autres niveaux électroniques, notamment des niveaux p des atomes les plus lourds.

Par la méthode du pseudo-potential, D.Brust a calculé les valeurs $E(\vec{k})$ de ZnSe, cette même méthode a été utilisée pour calculer $E(\vec{k})$ de CdTe, ZnS, et ZnTe. La structure des bandes des composés sphalérites possède les particularités suivantes [20-13] :

La bande de valence est formée de quatre sous bandes, ou deux sont de symétrie Γ_8 , mais elles sont dégénérées en $k = 0$ (le point Γ est le centre de la zone de Brillouin). Loin de ce point les bandes Γ_8 ne sont plus dégénérées, la bande qui a la plus grande courbure est appelée bande de trous légers (*lh* pour *light hole* en anglais), par référence à la masse effective dans l'approximation parabolique, et la bande de moindre courbure sera appelée bande de trous lourds (*hh* pour *heavy hole*). La troisième bande de symétrie Γ_7 est séparée des deux premières par le couplage spin-orbite d'une quantité égale à environ 1 eV au point Γ (fig. I-7).

Les premiers calculs ne tenaient pas compte des interactions spin-orbite, mais les prises en compte modifient les structures de bandes essentiellement par éclatement de certaines dégénérescences. On désigne la valeur de l'éclatement par le symbole Δ_{SO} [5].

La différence existant entre les potentiels agissant sur un électron dans un réseau wurtzite idéal et dans un réseau sphalérite est mise en évidence par la différence relativement

petite des "champs cristallins" et des zones de Brillouin. A cause de cette perturbation du champ cristallin, la structure wurtzite a une bande de valence différente de celle de la sphalérite. Pour déterminer les niveaux de valences de la wurtzite, on introduit dans le Hamiltonien de la bande de valence de la sphalérite, la valeur de perturbation du champ cristallin.

Les énergies de la bande de valence pour cette structure sont données par les deux relations:

$$E(k) = Ak^2 \pm [Bk^2 + C^2 (k_x^2 k_y^2 + k_x^2 k_z^2 + k_y^2 k_z^2)]$$

$$\text{et } E(k) = -\Delta_{SO} - Ak^2.$$

La première solution converge en $k = 0$ vers un état quatre fois dégénérées c'est l'état $p_{3/2}$ ($j = 3/2$; $m_j = \pm 3/2$; $\pm 1/2$). Les deux niveaux ($m_j = \pm 3/2$ et $m_j = \pm 1/2$) représentent les deux bandes A et B respectivement.

La deuxième solution converge en $k = 0$ vers un état deux fois dégénérées c'est l'état $p_{1/2}$ ($j = 1/2$, $m_j = \pm 1/2$) représentent la sous bande C appelée bande de scission.

La sous-bande de valence B est séparée de A par une distance Δ_{SO} , chaque sous-bande est doublement dégénérée. Le tableau I-1 montre les valeurs de l'énergie d'interaction spin-orbite Δ_{SO} et de l'énergie d'interaction avec le champ cristallin Δ_{cr} pour les composés II-VI des structures sphalérite et wurtzite.

Composés II-VI	Structure	Δ_{SO} (eV)	Δ_{cr} (eV)
CdS	Wurtzite	0,065	0,027
CdSe	Wurtzite	0,420	0,041
CdTe	Sphalérite	0,430	0
ZnTe	Sphalérite	0,900	0

Tableau.I-1 Les valeurs des énergies d'interaction spin-orbite et du champ cristallin des composés II-VI

1. 3. Propriétés générales de CdTe

1. 3. 1. Propriétés cristallographiques

Le tellure de cadmium (CdTe) est un composé semiconducteur de la famille II-VI. Il cristallise donc soit dans la structure Sphalérite (cubique), soit dans la structure Wurtzite (hexagonale) (Fig I-1, 2) [6].

La structure Sphalérite est cependant la plus stable à la pression atmosphérique et à température ambiante ($T = 300 \text{ K}$), elle est constituée de deux sous-réseaux cubiques faces centrées (cfc), l'un Constitué d'atomes Cd, l'autre d'atomes Te, décalés l'un par rapport à l'autre du quart de la diagonale principale du cube. La maille élémentaire contient quatre molécules CdTe (Tableau.I-2).

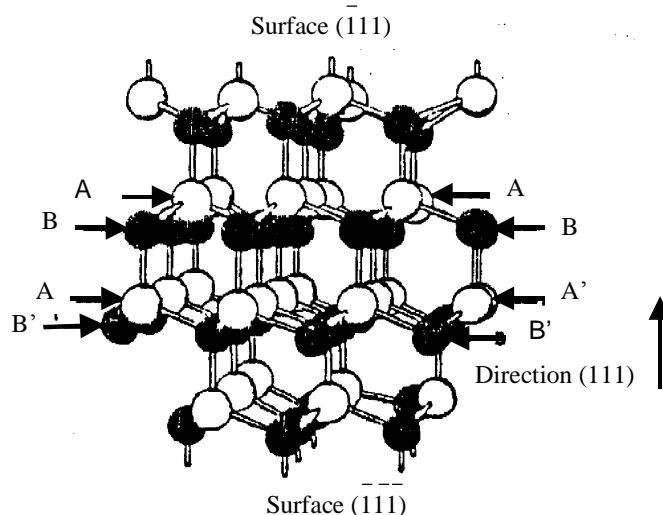
Le cadmium a deux électrons de valence sur une orbitale s , alors que le tellure a 6 électrons de valences ($5s^2 5p^4$), un matériau II-VI comportera donc des liaisons hybrides de type sp^3 , où chaque anion se retrouve dans un environnement tétraédrique de cation et inversement. Ces liaisons sont polaires, avec un caractère intermédiaire entre la liaison ionique et la liaison covalente.

CdTe appartient au groupe ponctuel $F_{\bar{4}3m}$, qui comporte :

- 3 axes $\langle 100 \rangle$ qui sont les arêtes du cube, ayant une symétrie d'ordre quatre (rotation de $\pi/2$), plus une inversion par rapport à l'origine ; ce type de symétrie est noté \bar{A}_4 .
- 4 axes $\langle 111 \rangle$ qui sont les diagonales du cube, ayant une symétrie d'ordre trois (rotation de $2\pi/3$) et dont la notation est A_3
- 6 miroirs m qui sont les plans diagonaux $\{110\}$.

Ce groupe ponctuel comporte donc au total 24 opérations de symétrie, que se soit translation autour d'un axe ou inversion par rapport à un point, laissent la structure cristalline de CdTe invariante.

La figure (Fig. I-5) présente le modèle atomique de la structure blende de Zinc ; Les surfaces $\{111\}$ terminées par les atomes du groupe II (Cd) sont désignées par surfaces (111) ou surfaces A, et celles terminées par les atomes du groupe VI (Te) sont désignées par surfaces $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ ou surfaces B [8].



*Figure I-5 : La structure blende de Zinc vue à partir de la normale
à la direction $\langle 111 \rangle$*

Grandeur	Symbole (unité)	Valeur
Paramètre de maille	a (Å)	6,48
Longueur de liaison (distance Cd-Te la plus courte)	L_{CdTe} (Å)	2,81
Plan de clivage	(110)	
Nombre de molécules CdTe par cellule		4
Numéro atomique de Cd	Z_{Cd}	48
Masse atomique de Cd	M_{Cd} (g/mole)	112,4
Energie de migration d'atome de Cd	H_{Cd} (eV)	5,6
Numéro atomique de Te	Z_{Te}	52
Masse atomique de Te	M_{Te} (g/mole)	127,6
Energie de migration d'atome de Te	H_{Te} (eV)	7,8

Tableau .I -2 : Les valeurs des grandeurs cristallographiques et énergétiques [7]

La structure Sphalérite n'a pas de centre de symétrie, ce qui confère au matériau une polarité cristallographique le long de l'axe $\langle 111 \rangle$ et entraîne de ce fait une variation des propriétés physiques et chimiques des faces (111) et $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ [6].

CdTe possède une des plus fortes ionicités des composés II-VI qui est estimée à environ 72% [9], ce qui conduit à supposer un renforcement des concentrations en défauts natifs, favorisé notamment par la présence de charges électriques aux différents sites atomiques. Un rôle important est généralement attribué à ces défauts intrinsèques dans les phénomènes d'auto-compensation des matériaux de cette famille.

I. 3. 2. Propriétés plastiques

CdTe est un matériau plastique à température ambiante [12,10] et même aux températures plus basses [11,24]. Les scissions résolues sont d'environ 25 MPa (avec prédéformation à $T = 300$ K) et 40 MPa (sans prédéformation à $T = 220$ K), et de 10 MPa (à $T = 300$ K).

Le domaine athermique se situe au-delà de 600 K et l'encapsulation de CdTe dans B_2O_3 provoque une décroissance de la contrainte résolue par rapport à sa valeur sous air [17].

I. 3. 3. Diagramme de phases "composition-température" de CdTe

La figure. I-6 montre le diagramme de phases composition-température. Le point de fusion maximal est de $1092 \pm 1^\circ\text{C}$ pour la composition stœchiométrique CdTe. Il comporte deux paliers eutectiques à $324 \pm 2^\circ\text{C}$ du côté riche en Cd et à $449 \pm 2^\circ\text{C}$ du côté riche en Te [6]. On constate clairement que le diagramme présente une dissymétrie ; la température du début de cristallisation décroît plus vite du côté Te. La forte interaction des atomes de la colonne II avec ceux de la colonne VI conduit à une augmentation anormale de la température du liquidus [16].

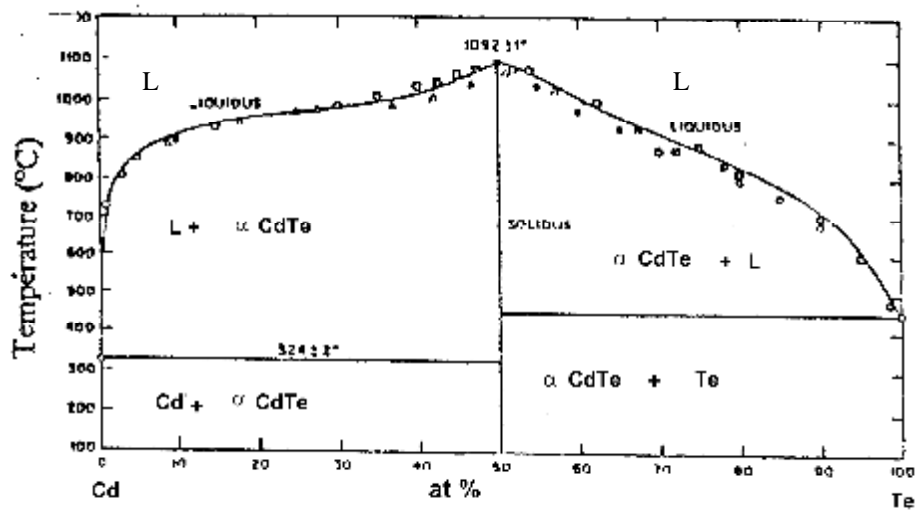


Figure I-6 : Diagramme de phase du CdTe

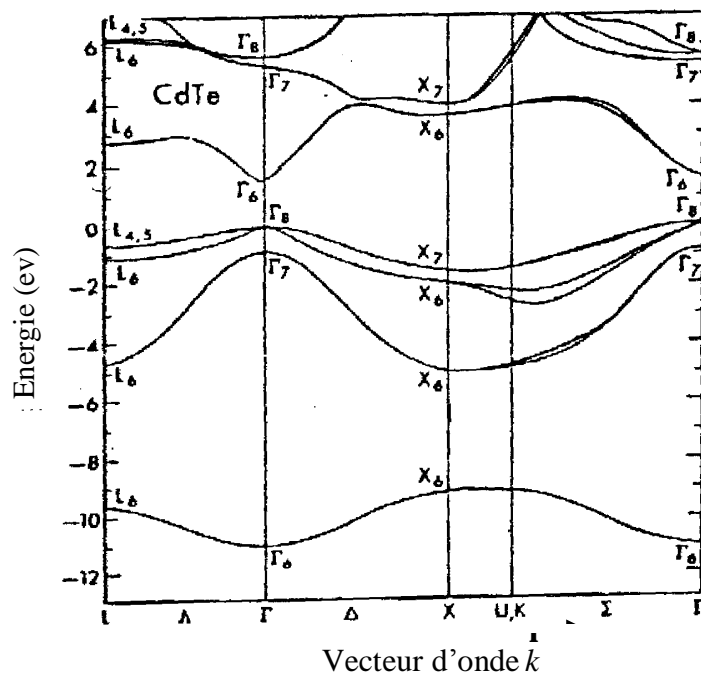


Figure I-7 : La structure de bande du CdTe dans la direction de la symétrie principale

I. 3. 4. Propriétés optiques et électriques

La base pour comprendre la nature électronique des cristaux simples de CdTe a été révélée la première fois par D. A. Jenny et col en 1950. Le rapport entre les équilibres de phase et les défauts avec les propriétés semiconductrices de CdTe a été développé plus tard par D. Nobel en 1959 et raffiné par d'autres groupes de recherche durant 1960.

La structure électronique de CdTe, calculée par la méthode du pseudo-potential est représentée par la figure. I-7. Elle montre un semiconducteur à gap direct, dont la structure de bande lui permet des transitions verticales radiatives très important entre la bande de valence et la bande de conduction. Cette propriété est la cause principale des applications de ce matériau dans le domaine de l'optoélectronique.

CdTe présente une large bande interdite, d'environ 1,51 eV à température ambiante (300 K), ce qui lui donne un seuil d'absorption optique dans le domaine infrarouge, notamment en détection infrarouge et en tant que substrat pour l'épitaxie des couches de CdHgTe.

Le matériau CdTe peut présenter les deux types de conductivité n ou p, avec des niveaux de dopage différents ; le changement de type est aussi possible lors des recuits thermiques, notamment sous atmosphère de Cd [14,15].

La diffusion des porteurs de charge par les imperfections du réseau cristallin, les impuretés et les défauts étendus entraînent une réduction de la mobilité de ces derniers.

La longueur de diffusion des porteurs minoritaires est faible, elle est de l'ordre du micron (1 μ m), contrairement à celle observée dans le Silicium (~ 100 μ m) [16]. En effet, il à été observé par EBIC et cathodoluminescence, que la longueur de diffusion dans ce matériau, de type n, diminue avec le dopage, passant de $L_p = 5\mu\text{m}$ pour une concentration d'électron libres de $2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ à $L_p = 0,13\mu\text{m}$ pour une concentration d'électron libres de $8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [17,19]. (Tableau I.3)

Propriétés électriques [17]		
Grandeur	Symbole (unité)	Valeur
Largeur du gap (à 2 K)	E_g (eV)	1,606
Largeur du gap (à 300 K)	E_g (eV)	$1,50 \pm 0.02$
Dépendance de E_g avec la température	E_g (eV/.K)	$-5,6.10^{-4}$
Mobilité maximale des électrons à (300K)	m_e ($\text{cm}^2.V^{-1}.S^{-1}$)	1200
Mobilité maximale des trous à (300 K)	m_t ($\text{cm}^2.V^{-1}.S^{-1}$)	80
Durée de vie moyenne des porteurs minoritaires (e ou t).	t (s)	10^{-6}
Masse effective des électrons	m_{eff}^e (m_0)	0,14
Masse effective des trous	m_{eff}^t (m_0)	0,35
Affinité électronique	χ (eV)	4,28
Ionicité	f_i	0,72
Densité d'états dans la bande de conduction (à 300 K)	N_c (cm^{-3})	$7,46. 10^{14}$
Densité d'états dans la bande de valence (à 300 K)	N_v (cm^{-3})	$1,16. 10^{19}$
Vitesse thermique des électrons (à 300 K)	v_e ($\text{cm}.s^{-1}$)	$3,7. 10^7$
Vitesse thermique des trous (à 300 K)	v_t ($\text{cm}.s^{-1}$)	$1,5. 10^7$
Densité des porteurs intrinsèques (à 300 K)	n_i (cm^{-3})	$6,9. 10^5$
Résistivité maximale pratique (à 300 K)	r ($\Omega.\text{cm}$)	10^9
Résistivité théorique (à 300 K)	r_{th} ($\Omega.\text{cm}$)	10^{11}
Propriétés thermiques		
Température de fusion	T_f ($^{\circ}\text{C}$)	1092
Densité	D ($\text{g}.cm^{-3}$)	5,85
Conductivité thermique	($\text{W}.cm^{-1}.K^{-1}$)	0,075
Chaleur spécifique (à 300K)	C ($\text{cal}.g^{-1}.K^{-1}$)	0,44
Coefficient de dilatation thermique (à 300K)	(K^{-1})	$4,96. 10^{-6}$

Propriétés optiques [22]		
Réflexivité à 10.6 μm	r	20,7%
Indice de réfraction à 10 μm	n	2,67
Constante diélectrique optique	ϵ_r	7,15
Constante diélectrique statique	ϵ_s	10,2

Tableau I.3. : Propriétés électriques, optiques et thermiques du CdTe

I. 4. Différents types de défauts dans CdTe

I. 4. 1. Introduction

Dans un cristal quelque soit sa pureté ou sa qualité cristalline, il est impossible d'éliminer totalement les défauts ; Leurs présences inéluctables de différentes manières et différentes concentrations. L'étude de ces défauts permet d'expliquer un grand nombre de ces propriétés les plus intéressantes, ainsi les propriétés électriques des semiconducteurs sont très dépendantes des propriétés des défauts cristallins, et toute la plasticité des cristaux repose sur l'existence des dislocations. Nous donnerons ci-dessous un aperçu sur ces différents défauts présents dans CdTe.

Il existe trois grandes classes de défauts : Les défauts ponctuels, défauts unidimensionnels et Les défauts bidimensionnels. Un défaut ponctuel est un défaut de dimension zéro. Ceci peut impliquer les lacunes (un atome absent du réseau), une interstitiel (un atome supplémentaire entre les sites normaux de réseau), et une substitution (un atome sur site du réseau d'un autre élément). Une dislocation est un défaut unidimensionnel. Un défaut bidimensionnel peut être un joint de grains, un défaut d'empilement, une interface, une surface. Les joints de grain sont une source des densités élevées de défaut dans les matériaux polycristallin de CdTe. Il existe d'autres défauts d'ordre thermique (phonons) ou électroniques (excitons).

Dans cette thèse nous allons nous intéresser particulièrement aux joints de grains, qui jouent un rôle très important dans les propriétés électriques et optiques du matériau.

I. 4. 2. Les défauts ponctuels

I. 4. 2. 1. Introduction

Les étapes de transformations pour la création d'un dispositif (fabrication d'une cellule solaire a base de CdTe) comportent l'addition de beaucoup de diverses impuretés au cristal de CdTe. Certains de ces derniers sont des impuretés intentionnelles telles que le cuivre et le chlore (dopage) ; tandis que d'autres sont involontaires comme le fer [18]. D'autres étapes de transformation incluent le recuit aux diverses températures pour différentes périodes. Ce recuit peut créer ou annihiler beaucoup de types de défauts par à l'amélioration de la diffusion avec augmentation de la température.

Un souci important pour les dispositifs CdTe est la mobilité (ou des coefficients de diffusion) des divers éléments dans le matériau menant au changement du profil de dopage et changements de la conductivité, et même d'inversions dans le type dominant de porteur de charge dans le matériau. Parmi ces défauts localisés on distingue en particulier les lacunes intrinsèques de cadmium, les interstitielles extrinsèques de cuivre, ainsi que les défauts reliés au chlore. La figure I-8 présente un diagramme des niveaux profonds connus dans CdTe.

I. 4. 2. 2. Notation

L'état de charge d'un défaut sera présenté dans la notation commune de Kröger-Vink. Dans cette notation, les défauts ponctuels sont identifiés comme suit :

$$M_y^x$$

Où M est l'espèce du défaut, y son emplacement (i pour interstitiel, s pour surface, et le symbole d'élément pour un emplacement normal du site du réseau), et x est sa charge en respectant ces espèces originales, (*) pour une charge positive et (') pour une charge négative.

Un exemple de cette notation serait un interstitiel neutre de cadmium qui peut alors libérer un électron au réseau pour devenir un défaut chargé positivement : $[Cd_i] \longrightarrow [Cd_i^* + e + \text{énergie}]$. De même, un atome de cuivre neutre dans un site interstitiel peut renoncer à un électron pour devenir un défaut chargé positivement $[Cu_i] \longrightarrow [Cu_i^* + e + \text{énergie}]$ ou il peut remplacer un atome de Cd et gagner un électron pour devenir un défaut chargé négativement $[Cu_{Cd} + e + \text{énergie}] \longrightarrow [Cu_{Cd}']$.

I. 4. 2. 3. Défauts intrinsèques dans CdTe

Les types spécifiques de défauts ponctuels sont les défauts de Schottky et les défauts de Frenkel. Les défauts de Schottky se rapportent toujours à des lacunes. Celles-ci peuvent être un cation ou un anion manquant au réseau. Un exemple d'un défaut de Schottky pourrait être une lacune de cadmium ou (et) une lacune de tellure dans CdTe. Les défauts de Frenkel impliquent un atome qui a émigré de son site de réseau à une position interstitielle, un exemple d'un défaut de Frenkel serait une lacune de cadmium et un interstitiel de cadmium.

Une variété de défauts intrinsèques liés à CdTe, et leurs positions estimées dans l'espace de bande sera discutée. CdTe est de type p quand il est riche en tellure, ce qui implique naturellement un excès de tellure et par conséquent une absence de cadmium du réseau dans le cristal. Par conséquent, pour ce matériau on s'attendrait à ce que les lacunes de cadmium soient un défaut intrinsèque dominant. Les lacunes de cadmium peuvent être simplement ionisées [V_{Cd}'] ou doublement ionisées [V_{Cd}''].

Ces lacunes chargées négativement fonctionnent comme des pièges de prolongation de la durée de vie, et peuvent dominer les défauts. Le niveau d'énergie de la lacune de cadmium simplement ionisée [V_{Cd}'] est rapporté proche de $0,45 \text{ eV} + E_v$ [39,40, 41], aussi bien qu'un accepteur peu profond près de $0,14 \text{ eV} + E_v$ [42, 43]. Ce niveau peu profond a une section de capture transversale de $1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ [44]. La lacune de cadmium doublement ionisée [V_{Cd}''] a une énergie de formation entre de 0,8 et de 1,0 eV [45]. Ce niveau profond réside près de $0,6 \text{ eV} + E_v$ [46, 47], mais a été également rapporté plus profond proche de $0,735 \text{ eV} + E_v$ avec une section de capture transversale proche de $6 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ [46]. La densité de lacune de cadmium est généralement dans la gamme de $1 \cdot 10^{17}$ à $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [42] pour CdTe non dopé, et certains l'estime jusqu'à $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [45].

L'énergie de formation d'un défaut est le changement de l'énergie du cristal entre les états initial et final (d'abord sans défaut, et puis avec le défaut). Ainsi, pour former une lacune de cadmium [V_{Cd}'], un atome de cadmium devrait être enlevé du cristal entièrement. L'énergie impliquée dans ce processus inclut la rupture des quatre liaisons des atomes de tellure au commencement attachés à l'atome de cadmium. En plus il y a également les effets des atomes autres que les proches voisins, et le calcul des énergies de formation deviennent rapidement

compliqués. Cependant il faut bien retenir à l'esprit que plus l'énergie de formation pour un défaut particulier est haute, moins la formation du défaut est probable.

Les lacunes de tellure existent également dans CdTe, mais dans des concentrations très faibles (pour CdTe de type p riche en Te désirées pour des applications photovoltaïques). Celles-ci peuvent également être doublement ionisées [V_{Te}^{**}], mais elles agissent en tant que donneurs plutôt qu'accepteurs, et réside près de 0,4 à 0,5 eV + E_v [42]. Dans CdTe de type p riche en Te il existe d'autres défauts, mais moins communs sont les accepteurs interstitiels de tellure [Te_i^{\cdot}], avec une énergie élevée de formation près de 3,44 eV [47]. Généralement le tellure en excès produira des donneurs d'anti-sites (Te_{Cd}^*) qui peuvent compenser les lacunes de cadmium. Ces défauts compensateurs sont également trouvés dans des concentrations élevées jusqu'à 10^{18}cm^{-3} dans CdTe riche en Te non dopé [42]. Le complexe impliquant Cd et Te est également connu sous la forme [$V_{Cd}Te_{Cd}$], ce complexe peut être neutre ou accepteur dépendant de l'état d'ionisation de la lacune de cadmium, ce niveau profond résidant près de 0.743 eV + E_v avec une section de capture de $4 \cdot 10^{-14} \text{cm}^2$ [46].

I. 4. 2. 4. Défauts extrinsèques dans CdTe

Il existe une variété de défauts extrinsèques associés à CdTe avec des positions différentes dans l'espace de bande interdite. Les calculs théoriques réalisés pour des positions de niveaux profonds, sont en accord dans biens des cas avec les mesures expérimentales, mais il y a souvent des anomalies. Bien que l'information soit disponible sur beaucoup de défauts extrinsèques, dans CdTe comprenant Ge , Sn , Pb , Sc , Ti , V , Cr , Mn, Fe, et Co, les défauts discutés ici seront limités au Cu, au Cl, et à leurs complexes de défauts.

Le cuivre dans CdTe peut résider dans plusieurs différents états, mais le plus commun est l'état accepteur sur un site de cadmium [Cu_{Cd}^{\cdot}]. On distingue au moins deux niveaux ou bandes de défauts directement associés au cuivre dans CdTe ; Le premier niveau est un accepteur peu profond à approximativement 0,15 eV + E_v [49, 50], au-dessous du niveau de Fermi de CdTe pour des concentrations typiques en porteurs (Fig. I-8). Le deuxième niveau réside près de 0,35eV + E_v [51, 52, 53]. L'interstitiel de cuivre [Cu_i^*] peut agir en tant que donneur. Le cuivre peut également former des complexes neutres auto-compensateurs comme [$Cu_{Cd}Cu_i$].

Les défauts de chlore sont également répandus dans CdTe. Typiquement le chlore réside sur un site de tellure $[Cl_{Te}^*]$, agissant en tant que donneur peu profond, compensant la nature désirée de type p dans CdTe. Ce donneur peu profond est proche de $E_C - 0,014$ eV [6], et est présent dans des concentrations élevées jusqu'à $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [54, 55].

Plusieurs complexes peuvent se former à cause chlore dans CdTe. Le complexe $[V_{Cd}Cl_{Te}]$ peut être neutre pour des lacunes uniquement ionisées de cadmium, ou un accepteur pour des lacunes doublement ionisées de cadmium. Le complexe d'accepteur $[V_{Cd}Cl_{Te}]$ réside près de $0,12 \text{ eV} + E_v$ [40]. L'auto compensation de chlore se produit par l'existence de $[Cl_{Te}^*]$ et $[V_{Cd}Cl_{Te}]$.

Comme la majorité des semiconducteurs de la famille II-VI, le dopage de type n de CdTe peut être obtenu par la substitution d'un élément de la colonne III (Al, Ga, In) en site cadmium ou un élément de la colonne VII (Cl, I, Br) en site tellure. Quant au dopage p du matériau, il se fait par la substitution des atomes de tellure du réseau par des atomes de la colonne V (As, P, N) ou en substituant au cadmium des éléments de la colonne I (Li, Na) qui se comportent comme des accepteurs.

I. 4. 2. 5. La compensation dans CdTe

La compensation est l'acte d'un défaut annulant l'effet de dopage des autres: La version la plus simple de la compensation implique un électron d'un état donneur peu profond remplit un état accepteur peu profond. Cet effet enlève temporairement le donateur et l'accepteur de l'action sur le matériau. Une compensation plus compliquée implique des donneurs peu profonds, des accepteurs peu profonds, et des états plus profonds.

Le niveau apparent de dopage d'une couche mince polycristalline CdTe est beaucoup inférieur au niveau prévu dû au nombre de dopants. Par exemple avec la technique standard de contact de dos de CSM (Colorado School of Mines) qui a seulement 7\AA de Cu, la concentration devrait être approximativement $1 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$ des atomes du Cu (supposant une distribution uniforme dans toute la couche de CdTe). Cependant les mesures standard de capacité - tension l'estime de $1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Ce phénomène s'explique différemment :

- Soit les atomes Cu ne sont pas présents dans une telle forte densité dans le volume du CdTe.

- Soit les atomes Cu ne sont pas tous des donneurs ou tous des accepteurs, mais se compensent par une certaine combinaison des deux,
- Soit les atomes de Cu sont compensés par d'autres dopants ou défauts.

L'auto compensation du cuivre est complète si les donneurs cuivre (interstitiels) négligent complètement les accepteurs de cuivre (cadmium substitutional) comme suit:

$$[\text{Cu}_{\text{Cd}}'] = [\text{Cu}_i^*]$$

Ce phénomène est susceptible d'avoir lieu dans le cas des concentrations de cuivre jusqu'à 10^{19} cm^{-3} dans le cristal simple de CdTe dopé intentionnellement. Naturellement, cet équilibre est en général non parfait, mais la compensation, même d'une forte densité des états peu profonds de niveaux accepteurs peut facilement être entièrement compensée.

Les études sur le cristal simple de CdTe dopé intentionnellement de cuivre ont prouvé qu'il peut être auto-compensé à plus que 99% pour des concentrations allant jusqu'à $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [53]. Le niveau de Fermi est très probablement épinglé en raison des densités élevées de défauts dans CdTe. Pour la compensation, ceci est le cas pour des cristaux simples de CdTe semi-isolé, où le niveau de Fermi est épinglé près du mi-gap [47]. CdTe non dopé est supposé être de type p dû à la stoechiométrie légèrement riche en Te causant des sites d'accepteur $[\text{V}_{\text{Cd}}']$. Si le chlore est rajouté à CdTe non dopé de type p, il compense ces accepteurs et rend le matériau semi-isolant. Ceci est fait par les sites de $[\text{Cl}_{\text{Te}}^*]$.

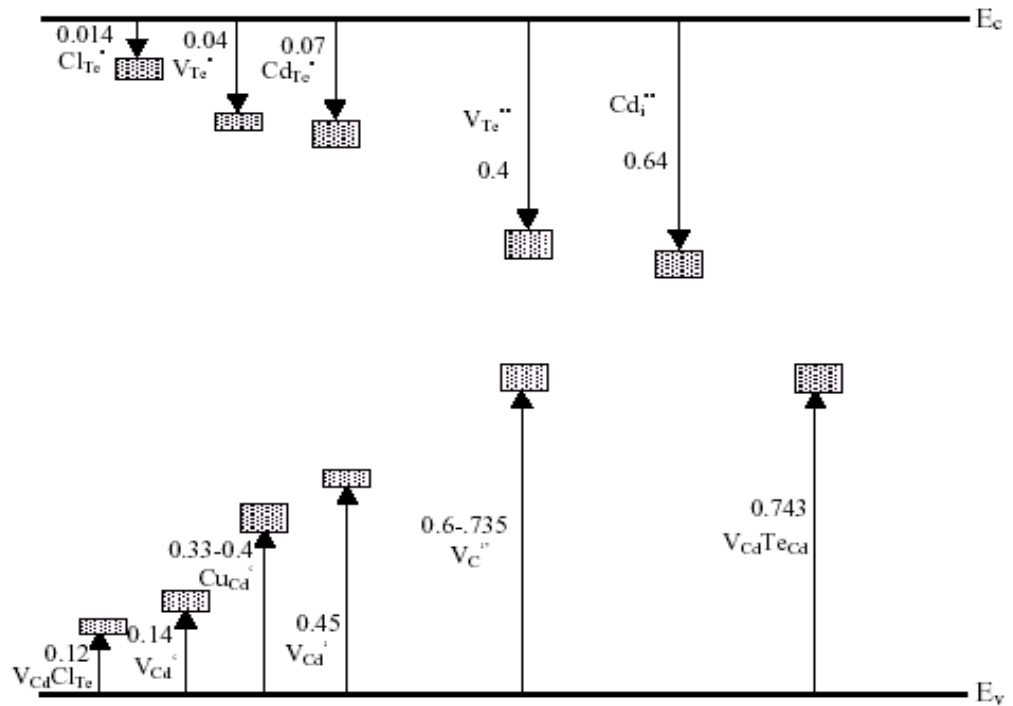


Figure I-8 : Diagramme de bandes de CdTe avec les niveaux d'énergie de défauts connus



Figure I-9 : Un contraste obtenu par cathodoluminescence résume l'ensemble des défauts plans et linéaires pouvant exister dans CdTe.

I. 4. 3. Les défauts linéaires : Les dislocations

I. 4. 3. 1. Introduction

Les défauts linéaires sont formés par le glissement ou la distorsion de deux régions adjacentes l'une par rapport à l'autre. Il existe deux types de dislocation. Les dislocations vis et les dislocations coin. La combinaison des deux types permet d'expliquer les défauts linéaires dans les cristaux.

Les dislocations existantes dans CdTe (Figure I-9) sont créées lors de la croissance du matériau ; leur densité peut être contrôlée en agissant sur les paramètres de croissance ou par adjonction d'impuretés comme Zn ou Mn. Elles peuvent être aussi créées artificiellement par déformation plastique. Un essai quelconque de déformation active 12 systèmes de glissement du type $[(a/2) \langle 1\bar{1}0 \rangle \{111\}]$ pour un réseau cubique à faces centrées

I. 4. 3. 2. Effet des dislocations sur les propriétés électriques d'un semiconducteur

La présence des dislocations dans un semiconducteur affecte non seulement ses propriétés mécaniques mais également ses propriétés électriques et optiques. Ces effets se résument comme suit :

- La distribution potentielle du réseau est perturbée dans la région voisinant d'une dislocation, les impuretés ont alors tendance à diffuser dans ces régions et à se concentrer autour des dislocations.
- La formation des liaisons pendantes à l'extrémité des demi-plans réticulaires délimitant une dislocation (surtout pour le cas des dislocations coins). Cet effet conduit à la création des niveaux d'énergies dans la bande interdite des matériaux polycristallins.
- La présence d'une dislocation affecte la diffusion et la recombinaison des porteurs de charge. Les états localisés dans la bande interdite jouent le rôle des centres pièges des porteurs de charge, ce qui réduit leurs mobilités. Les dislocations affectent également la diffusion des impuretés ainsi que leurs solubilités dans le semiconducteur, elles se comportent comme des sites préférentiels d'accumulation pour des impuretés surtout celles qui ont une grande vitesse de diffusion.

I. 4. 4. Les défaut plans

La structure macroscopique typique de CdTe présente plusieurs types de défauts plans : les joints de macles, les macles lamellaires, les joints de grains (Figure I-10) et les sous joints de grains (Figure I-9).

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

Les sous joints de grains sont caractérisés par un faible désorientation. La taille des grains est liée à la technique de croissance et à l'optimisation de ses paramètres. La technique de Bridgman permet d'avoir de gros grains, comparée aux autres méthodes de croissance en phase liquide

I. 5. Description d'un joint de grains

I. 5. 1. Introduction

Dans son sens le plus général, un joint de grain est une interface de séparation de deux grains de même matière cristalline, qui sont reliés par des opérations de symétrie. Les premières descriptions du joint de grains le considèrent comme une couche relativement fine de matériau amorphe. Suite à l'observation de nombreuses propriétés intergranulaires présentant un caractère anisotrope, Mott envisage un joint de grains comme une juxtaposition d'îlots de bons et de mauvais accords entre les réseaux des grains accolés.

On distingue plusieurs types de joints de grains portant des dénominations maintenant classiques. Lorsque le plan de joint contient l'axe de rotation R_0 , il s'agit d'un joint de flexion. Read et Shokley le décrivent, quant il est faiblement désorienté par un arrangement périodique de dislocations coins. Il peut arriver que les deux cristaux se déduisent l'un de l'autre par symétrie par rapport au plan du joint, il s'agit d'un joint de flexion symétrique.

Dans le cas où le plan est perpendiculaire à l'axe de rotation alors c'est un joint de torsion. (fig. I-11) [26]

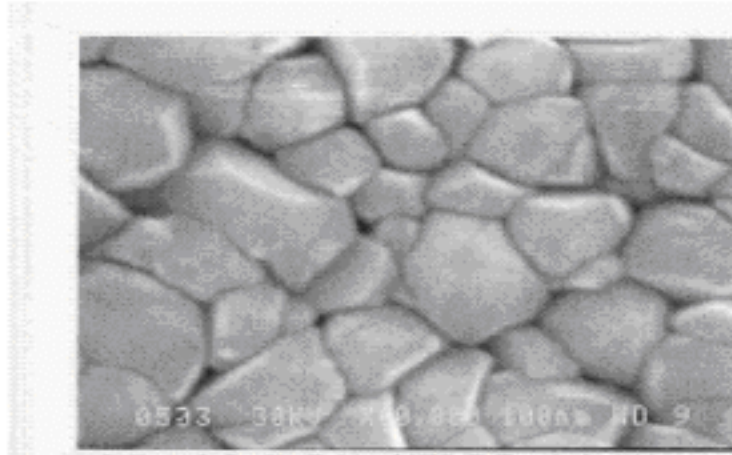


Figure I-10 : morphologie des joints de grain dans la couche de CdTe

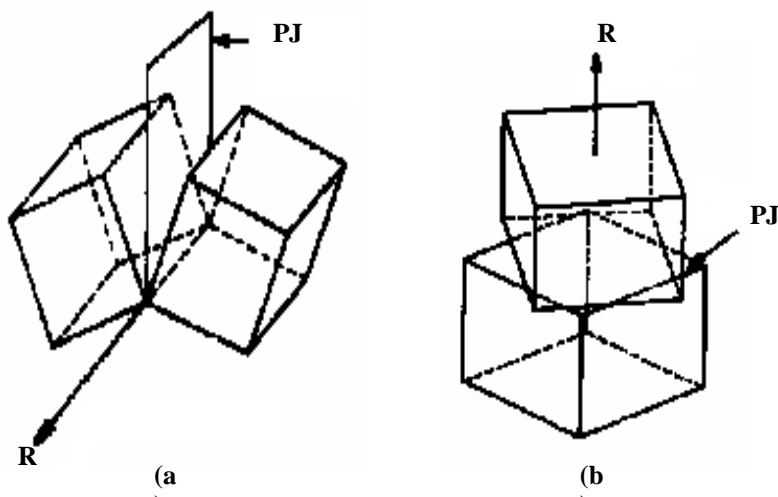


Figure I-11:

a) Joint de flexion, l'axe de rotation appartient au plan de l'interface.

b) Joint de torsion, l'axe de rotation est normal au plan de l'interface.

Depuis la découverte des joints de grains et l'appréciation de son rôle dans la science des matériaux un effort majeur à été dirigé pour trouver une méthode convenable pour décrire la déviation depuis l'ordre du cristal parfaite créé par le joint de grains qui est en même temps l'explication de ces propriétés, plusieurs et différentes approches ont été proposés :

- § la description géométrique
- § la description par les dislocations
- § La description par les unités structurales qui est liée à la description énergétique.

I. 5. 2. Description géométrique

Cette approche est construite quand deux cristaux joignent ont la même structure cristalline périodique et des angles de désorientation existe entre les deux cristaux pour le quel le réseau commun des deux réseaux peut être décrit.

a) Le réseau de sites coïncidence (C.S.L)

Pour certaines rotations, il est possible de trouver des nœuds du réseau B confondus avec des nœuds du réseau A. Si A et B ont trois nœuds M, N, P non coplanaires en commun, ils ont en commun tous les nœuds du réseau construit sur OM. ON. OP. Dans ce cas, on dit que les deux réseaux ont en commun un réseau de coïncidence (CSL) : les cristaux sont dits en position de macles ou en désorientation ou en désorientation de coïncidence (Fig. I-12).

Un tel joint est caractérisé par les indices du plan de joint quand celui-ci est le plan de symétrie ainsi que par l'indice de densité du réseau de coïncidence Σ ; le réseau de coïncidence étant un sous réseau du réseau cristallin, la maille élémentaire du réseau de coïncidence est un multiple de la maille élémentaire du réseau cristallin, l'indice de coïncidence Σ est le nombre de nœuds du réseau 1 contenu dans la maille élémentaire du réseau de coïncidence. Plus cet indice est bas, plus le nombre de nœuds communs est grand [25].

$\Sigma = \text{volume de la maille primitive C.S.L} / \text{volume de la maille primitive du cristal}$.

La valeur du paramètre Σ donne une première idée de l'ordre susceptible d'exister dans la région intergranulaire.

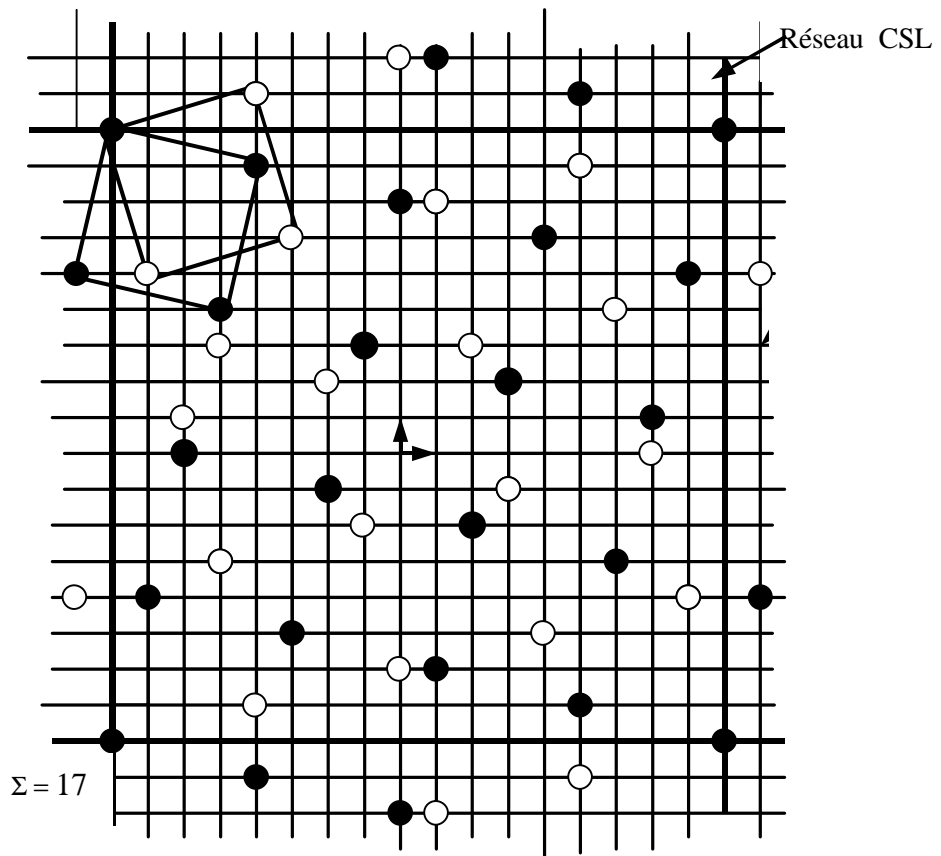


Figure I-12 : Réseau C.S.L du joint $q = 28.1^\circ$, $R=[001]$, ($S = 17$)

Cependant un joint étant également défini par son plan, la considération d'un indice de coïncidence planaire σ , défini par l'inverse de la densité de nœuds du réseau en coïncidence dans le plan du joint, est nécessaire pour comprendre la structure intergranulaire.

L'expérience confirme que les joints de faible indice ont des propriétés physiques et chimiques particulières [27].

b) Le réseau "Displacement Shift Compete"(D.S.C)

Ce réseau définit tous les vecteurs de déplacement pour passer du cristal A au cristal B en conservant la structure du motif cristallin. Sa maille construite à partir des vecteurs reliant les nœuds des deux réseaux en position de coïncidence, est déterminée par des méthodes analytiques. Les vecteurs de base du réseau (D.S.C) deviennent extrêmement petits lorsque Σ augmente et inversement [27].

c) Le réseau "0"

Est obtenu en étendant la notion de coïncidence à tout l'espace bicristallin [27]; ses nœuds correspondent à tout les points des deux cristaux ayant le même environnement (de même potentiel) en coïncidence, ces points étant occupés ou non par les atomes. Ce réseau est un réseau de points de coïncidence. (Fig. I-13)

La description géométrique fournit un ensemble complet des données cristallographiques mais elle ne dit rien sur la relaxation atomique dans l'interface ou sur l'énergie du joint de grain, par contre la compréhension des propriétés du joint de grain est affirmé par la connaissance des relations de symétrie entre les deux cristaux et de l'apparition des défauts du joint de grains.

I. 5. 3. Description à base de dislocations

L'idée de décrire les joints de grains par des parois de dislocations a été développée parallèlement à la théorie des dislocations dans les cristaux (1939-1960).

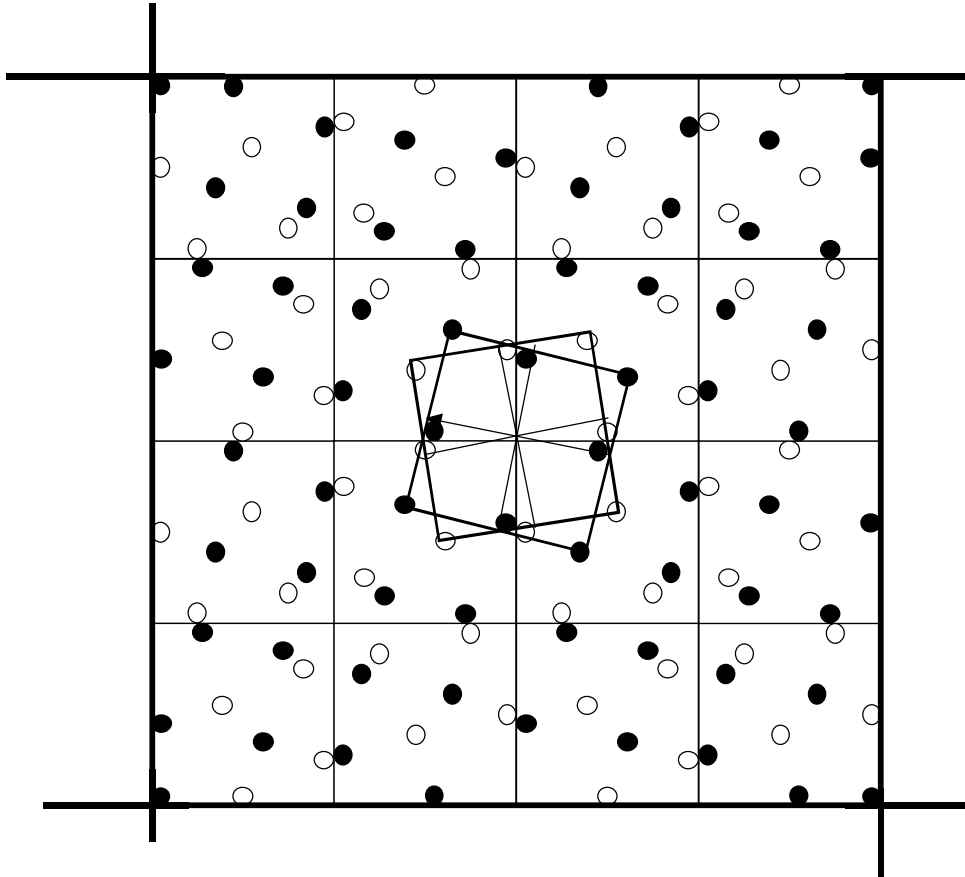


Figure I-13: Réseau "0"

Dans la modélisation des interfaces on considère des réseaux de dislocations distribuées discrètement ou d'une manière continue. Plusieurs modèles utilisent les propriétés connues des dislocations discrètes pour déduire les propriétés d'une interface. Dans ce cadre ont été modélisés: les énergies intergranulaires, les champs de contraintes et de déformations élastiques, les coefficients de diffusion, les sources et les puits de défauts ponctuels, les cinétiques de ségrégation, la migration, le glissement intragranulaire, et le fluage interne des interfaces. Cette liste de propriétés rend le modèle des dislocations de première importance dans l'étude des interfaces.

G.I.Taylor dans son travail en plasticité cristalline, a calculé en 1939 les champs de déplacement et de contrainte élastique d'une paroi de dislocation coin, ce qu'il désigne par "surface misfit", F , est appelé maintenant joint de grains de flexion symétrique à faible angle. En 1939 J.M.Burgers a calculé les champs de déplacement et de contrainte élastique d'un joint de grain de flexion symétrique à faible angle et d'une interface hétérophase épitaxiale contenant un seul réseau de dislocations coin avec des vecteurs de Burgers parallèles à l'interface. En 1940, il a trouvé qu'un joint de grain de flexion peut être construit avec deux ensembles de dislocations coin. Un joint de torsion est construit à partir de réseau de dislocations vis.

En 1947 W.G.Burgers a pu décrire les joints de grain à grand angle en terme de dislocations. Read et Shokley (1950) ont considéré l'énergie d'un joint de grain à faible angle composé d'un réseau de dislocations de matrice la formule classique de la relation énergie-orientation de Read et Shokley, $\sigma(\theta) = \sigma_0 \theta(A - \ln\theta)$, prédit que $\sigma(\theta)$ augmente avec l'augmentation de θ et possède un minimum quand θ tend vers zéro. Ils ont indiqué que leur formule est applicable seulement quand les dislocations intergranulaires sont séparées uniformément [32].

Les modèles de la structure des joints de grains à base de dislocations mènent à la distinction de deux types d'interfaces.

- Dans le premier type, il n'existe pas de champ de contrainte à longue distance dans les deux cristaux délimitent l'interface. Le champ de contrainte associé à l'interface s'affaiblit exponentiellement sur une distance comparable à une longueur d'onde caractéristique dans l'interface telle que l'espacement moyen du réseau de dislocations. C'est l'interface qui est construite quand deux cristaux libres de contrainte sont collés sans application de contrainte externe.

- Dans le second type, l'interface est associée à un champ de contrainte à longue distance qui tend vers zéro plus loin de l'interface. C'est l'interface qui sépare les couches minces épitaxiales et substrats épais.

La classification des défauts linéaires aux interfaces dépend de la symétrie du bicristal. Elle est basée sur la condition que le défaut linéaire sépare des régions reliées par symétrie, dans l'interface et ou elles sont dégénérées énergiquement.

Une dislocation interfaciale est créée par un processus de Volterra impliquant un déplacement uniforme à travers une surface de coupure suivie par une reconstruction. Le vecteur de Burgers de cette dislocation est défini par le déplacement uniforme à travers la coupure (défaut de fermeture), si le vecteur de Burger est un vecteur de translation de la matrice cristalline, la dislocation isolée dans la matrice est dite parfaite. Similairement le vecteur de Burger d'une dislocation interfaciale parfaite est un vecteur de translation de la matrice. La classification basée seulement sur les dislocations parfaites n'est pas complète par ce qu'il existe d'autres types de dislocations interfaciales qui ne séparent pas des régions dégénérées énergiquement, ce sont les dislocations interfaciales partielles.

- ◆ Le champ de contraintes élastiques à courte distance d'une interface libre de contrainte est modélisé par deux réseaux de dislocations qui s'annulent. L'un des deux réseaux est considéré comme un réseau de dislocation générateur de contrainte et l'autre comme de dislocation annihilateur de contrainte.
- ◆ Le champ élastique d'une interface associée à un champ de contraintes à longue distance est modélisé par une annulation incomplète des deux réseaux ou dans le cas simple, par un seul réseau, dans ce cas le contenu net en dislocations interfaciales n'est pas nul.

I. 5. 4. Approche atomistique

La description des joints de grains par la théorie géométrique ou par les dislocations est très utile, mais elle n'arrive pas à expliquer certaines propriétés telles que les propriétés électriques, ces dernières dépendent de la structure atomique.

Cette approche tente de donner la description de la position des atomes au voisinage immédiat de la surface d'accrolement entre les deux cristaux. Friedel et col. Ont calculé l'énergie de bicristaux en considérant que les réseaux sont rigides et en ajustant le nombre d'atomes dans

la surface d'accolement pour minimiser l'énergie. Par la suite des structures de joints ont été calculées par Goux et col d'une manière plus élaborée.

a)Modèle énergétique

En admettant que l'on peut décomposer l'énergie d'un bicristal en somme d'interaction de paires, le problème revient à chercher le nombre et la position des atomes près du joint qui minimisent l'énergie du système, l'orientation respective de réseau étant fixée. La méthode consiste à partir d'une configuration géométrique dans laquelle les deux réseaux cristallins sont supposés sans déformation. L'énergie de chaque atome est alors calculée, avec l'hypothèse des forces centrales. Et en ne tenant compte que de l'interaction entre premiers voisins. L'atome dont l'énergie globale est élevée est alors éliminé, le bicristal est relaxé et son énergie est calculée. On élimine ainsi un à un les atomes dont l'énergie est plus élevée jusqu'à ce que l'énergie globale passe par un minimum : la structure obtenue à la dernière opération constitue le modèle du joint en question. Ce modèle calculé fournit les déplacements, les contraintes et l'énergie [26].

Les résultats de ces calculs ne coïncident pas de manière biunivoque avec les prévisions géométriques: à une position de coïncidence de faible indice Σ n'est pas toujours associé une faible énergie intergranulaire. Par ailleurs les minima énergétiques sont parfois plus sensibles à la translation rigide des deux cristaux (non pris en compte par le modèle géométrique) qu'à leur relation d'orientation. Enfin il peut intervenir des relaxations atomiques dont les effets sur l'énergie intergranulaire sont du même ordre que ceux des translations rigides pour les structures cubiques centrées.

Les modèles géométriques, basés sur les données cristallographiques, ne garantissent pas que l'arrangement soit celui de moindre énergie. Grâce aux possibilités offertes par le calcul sur ordinateur, des travaux récents ont permis de proposer des modèles énergétiques basés sur la minimisation de l'énergie intergranulaire [28] en fonction des différents paramètres définissant un joint de grains par un processus de relaxation. Ces modèles présentent l'avantage de fournir à la fois la position et l'énergie de chaque atome de la zone intergranulaire. Le processus de relaxation conduit à une structure d'équilibre soit le seul possible.

b) Modèle des unités structurales

Les modèles atomistiques aboutissent à une description des joints en terme de configuration polyédriques ou "unités structurales" distribuées périodiquement ou quasi périodiquement. Les joints dont la structure correspond aux énergies les plus basses sont qualifiés de joints favorisés et sont constitués d'une seule catégorie d'unités structurales [29] [30]. Tout joint dont la désorientation est située dans un intervalle délimité par deux joints favorisés, peut alors être décrit comme une combinaison des deux unités structurales associées aux structures des joints favorisés délimitants ; l'unité structurale minoritaire étant distribuée périodiquement.

La description des joints en unités structurales n'est pas unique; pour un joint favorisé, deux unités différentes, conduisant à des énergies très voisines, peuvent exister. Pour un joint non favorisé, les descriptions sont nombreuses correspondant à différentes combinaisons de diverses unités structurales.

Toute structure intergranulaire calculée peut être interprétée en terme de sept unités structurales polyédriques: tétraèdre, octaèdre, Prisme trigonal tronqué, antiprisme carré tronqué, antiprisme carré, bipyramide pentagonale. Si la structure cristalline est parfaite, seuls le tétraèdre et l'octaèdre peuvent exister dans sa description en unités structurales [31].

Le modèle des unités structurales permet de prédire les sites favorables à la ségrégation d'un élément en attachant à chacun d'eux une énergie de ségrégation. Réciproquement la substitution ou l'insertion d'atomes étrangers dans les polyèdres conduit à une modification des unités structurales et permet d'interpréter une transformation de la structure des joints de grains.

Les modèles géométriques et atomistiques ont été fructueusement rapprochés. Dans la structure d'un joint constitué d'unités A et B, les unités minoritaires B sont les cœurs de dislocations intrinsèques dont les vecteurs de Burgers sont ceux du réseau D.S.C. englobant les deux descriptions, est dénommé " SU/ GBD" ou " Structural Unit/ Grain Boundary Dislocation "

I. 5. 5. Structure d'équilibre d'un joint de grain

Sur la base de ce formalisme, tout joint de grain est défini par cinq paramètres cristallographiques (trois pour la position relative des deux cristaux et deux pour l'orientation du plan du joint). Il présente une structure constituée de deux types de réseaux de dislocation intrinsèques.

- Les dislocations primaires qui rendent compte de l'écart au monocristal, leur période est celle de la coupe du réseau "0" par le plan du joint, leur vecteur de Burgers sont ceux du monocristal.
- les dislocations secondaires qui rendent compte de l'écart à la position de coïncidence la plus proche, leurs vecteurs de Burgers possibles sont des vecteurs du réseau D.S.C.

A partir du modèle de coïncidence, les joints de grains sont généralement classés en deux groupes. Les joints "spéciaux" sont les joints à faible "désorientation" ou les joints à grand angle de coïncidence ou plus proches d'une désorientation de coïncidence d'indice relativement faible. Dans ces joints, les dislocations secondaires ont des vecteurs de Burgers non négligeables, elles sont donc visibles en microscope électronique en transmission. Les autres joints sont dits "généraux".

Une valeur limite supérieure de Σ et un écart angulaire maximal à la rotation de coïncidence exacte des deux cristaux est fixé pour effectuer cette classification. Ces critères sont insuffisants pour prédire une structure intergranulaire "spéciale" puisqu'ils ne tiennent pas compte du plan du joint. Ils permettent une première sélection des joints susceptibles de présenter une propriété spéciale, ils montrent leur efficacité dans la différenciation des joints par rapport aux propriétés mécaniques des polycristaux.

Les propriétés électriques des joints de grain seront le sujet du 2^{ème} chapitre

I. 6. Etude théorique du contact métal - semiconducteur

I.6. 1. Introduction

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

$$F_B = F_m - c_S$$

Où F_m représente le travail de sortie du métal et c_S l'affinité électronique du semi-conducteur.

La structure de bande au voisinage de l'interface est conditionnée par la différence éventuelle des travaux de sortie des deux matériaux (Fig. I-15).

D'une manière générale, on distingue quatre cas, dont deux pour chaque type de semiconducteur. Le contact est redresseur pour un semiconducteur de type n lorsque $F_m > F_S$ et il est ohmique quand $F_m < F_S$. Pour un semi-conducteur de type p ; $F_m > F_S$ donne un contact ohmique et $F_m < F_S$ un contact redresseur (Fig. I-14).

I. 6. 2. Le contact redresseur

a) Le contact redresseur idéal

La propriété la plus caractéristique d'un contact métal - semiconducteur est effet redresseur qui est la base de construction des diodes schottky. Le modèle classique du contact métal-semiconducteur prévoit l'établissement d'une barrière de potentiel associé à une zone de charge d'espace qui dépend de la différence des travaux de sortie du métal et du semiconducteur, le champ électrique associé à cette charge d'espace produit un pliage (courbure) des bandes du semiconducteur (fig. I-14)

Les premières approches théoriques proposées, concernant le contact métal-semiconducteur «idéal» prennent en compte le transport des porteurs au-dessus de la barrière de potentiel constituée par le contact [33], elles aboutissent d'abord à la loi de conduction semi-empirique valable encore de nos jours, qui se rapproche de celle d'une diode à jonction. (fig. I-16) :

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (\text{I-1})$$

$$I_0 = SA^* T^2 \exp\left(\frac{-eV_d}{kT}\right) \quad (\text{I-2})$$

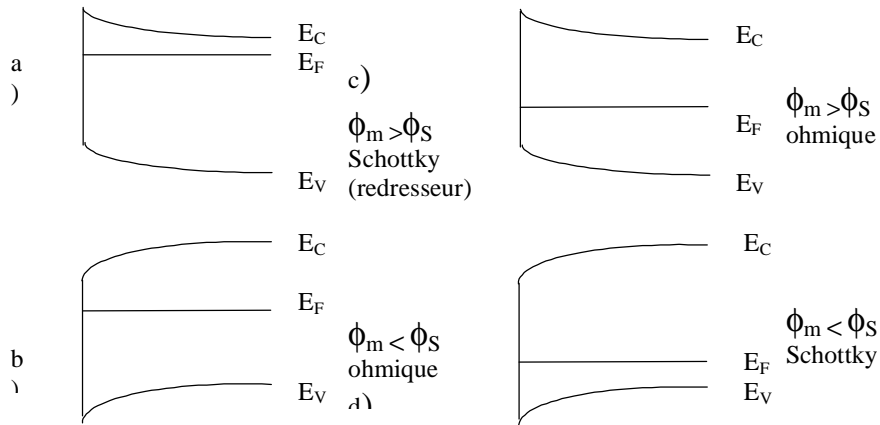


Figure I-14 : Diagramme énergétique représentant la structure de bande des différents cas d'un contact métal semiconducteur.

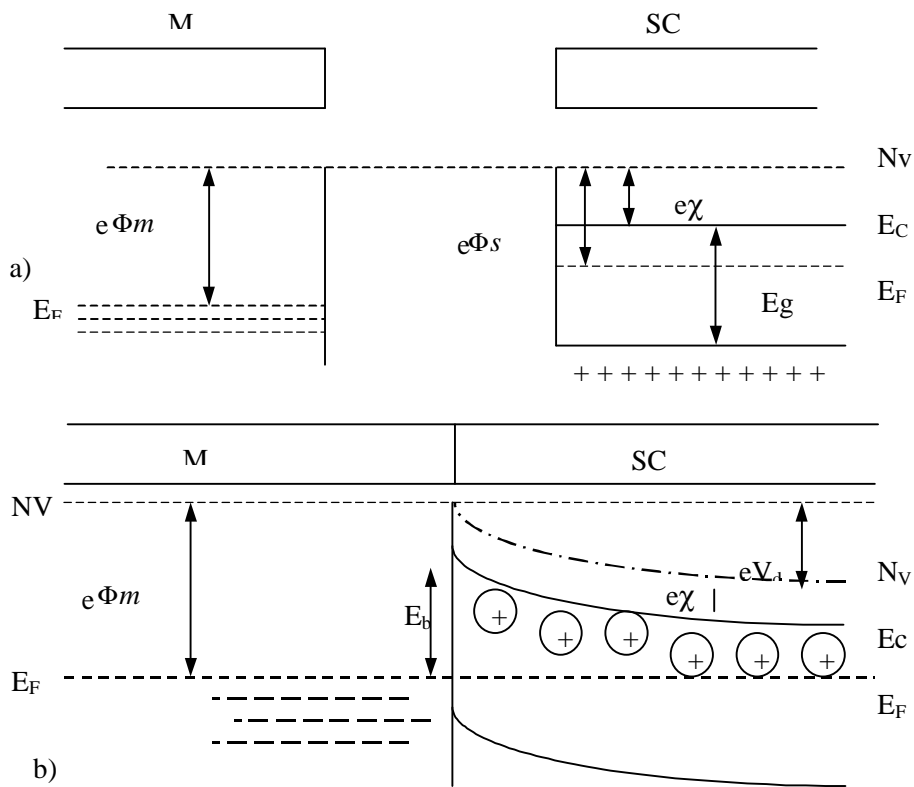


Figure I-15 : La structure de bande au voisinage de l'interface métal-semiconducteur a) avant contact b) après contact

I_0 : courant de saturation.

A^* : constante de Richardson = $4pm^*qk^2/h^3$

S : surface de la jonction.

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

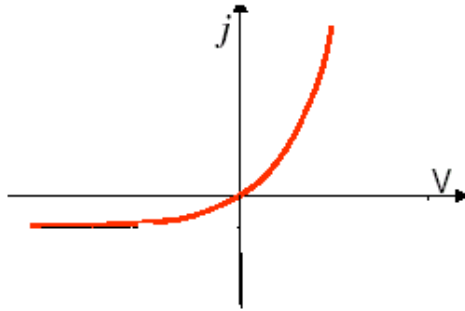


Figure I-16 : Caractéristique courant- tension d'un contact Schottky

En réalité des travaux de recherches montrent qu'il existe un écart entre la valeur de la hauteur de barrière mesurée expérimentalement et celle tirée de la différence entre les travaux de sortie du semi-conducteur et du métal en contact. A partir de là apparaît la nécessité de considérer le contact réel, en tenant compte d'autres paramètres autres que les travaux de sortie des deux matériaux, comme l'influence de la mise en contact, celle du dopage du semi-conducteur, la présence d'une couche d'oxyde, et surtout la notion d'états de surface et d'interface [34].

b) Le contact redresseur réel et la notion d'états de surface

L'élaboration d'une nouvelle théorie capable de rendre compte du comportement électrique d'un contact métal-semiconducteur réel à travers un mode de présentation et une nouvelle expression de la hauteur de barrière de potentiel, doit prendre en considération, non

seulement, les paramètres intrinsèques des deux matériaux mis en contact, mais aussi la zone d'interface résultante de la fiabilité technologique.

Sur cette base se fut d'abord Bardeen [35] qui émet la première hypothèse qui s'appuie sur la notion d'états de surfaces. Ces états sont des états électroniques qui existent à la surface du semi-conducteur, et qui diffèrent de ceux qui existent dans son volume. Ils sont dus d'une part à des phénomènes intrinsèques, résultants de la rupture de la périodicité cristalline, que représente la surface du cristal, et d'autre part à des phénomènes extrinsèques résultants de l'absorption à la surface d'atomes étrangers, suite aux traitements de surface préalables à la mise en contact, ou à l'oxydation de la surface du semi-conducteur. La présence d'une part d'atomes étrangers et d'autre part de la distorsion du réseau, résultant de la différence de maille entre le semi-conducteur et son oxyde, entraîne l'existence d'états de surface extrinsèques.

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

I. 6. 3. Zone de charge d'espace

a) Champ et potentiel électrique

Considérons la structure métal-semiconducteur, on obtient la distribution du potentiel dans la zone de charge d'espace en intégrant l'équation de Poisson. Nous supposons que le semiconducteur est homogène, nous admettrons que tous les donneurs sont ionisés à la température ambiante et que la densité d'états d'interface est négligeable. Nous ferons l'hypothèse de la zone de charge d'espace vide de porteurs et considérons W la largeur de cette zone (fig. I-17 a). Ainsi la densité de charge d'espace dans le semiconducteur s'écrit :

$$\begin{aligned} 0 < x < W & \quad \rho(x) = eN_d \\ x > W & \quad \rho(x) = 0 \end{aligned} \quad (I-3)$$

L'équation de Poisson s'écrit

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = -\frac{eN_d}{e_s} \quad (\text{I-4})$$

En intégrant une première fois avec la condition $E = 0$ pour $x > W$ on obtient :

$$\frac{dV(x)}{dx} = -E(x) = -\frac{eN_d}{e_s}(x-W) \quad (\text{I-5})$$

Le champ électrique est négatif et varie linéairement dans la zone de charge d'espace (fig. I-17 b) sa valeur à l'interface est égale à :

$$E_s = -\frac{eN_d W}{e_s} \quad (\text{I-6})$$

En intégrant une deuxième fois en prenant l'origine des potentiels à l'interface (fig. I-17 c), on obtient :

$$V(x) = \frac{eN_d}{e_s} \left(\frac{x^2}{2} - Wx \right) \quad (\text{I-7})$$

La tension de diffusion résulte de la différence des travaux de sorties du métal et du semiconducteur $V_d = \Phi_m - \Phi_s$. Cette tension correspond à la différence de potentiel entre la surface du semiconducteur et son volume, c'est-à-dire aux bornes de la zone de charge d'espace

$$V_d = V(x=W) - V(x=0) = \frac{eN_d}{2e_s} \left(\frac{W^2}{2} - W^2 \right) = \frac{eN_d W^2}{2e_s} \quad (\text{I-8})$$

D'où l'expression de la largeur de la zone de charge d'espace à l'équilibre :

$$W = \left(\frac{2e_s V_d}{eN_d} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I-9})$$

b) Capacité

Si la structure est polarisée par une tension V , supposée positive dans le sens direct c'est-à-dire quand le métal est polarisé positivement par rapport au semiconducteur, la barrière de potentiel devient $V_d - V$ et la zone de charge d'espace devient :

$$W(V) = \left(\frac{2e_s (V_d - V)}{eN_d} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Comme la jonction pn toute variation de V entraîne une modulation de $W(V)$ et par suite une modulation de la charge totale développée dans le semiconducteur. Il en résulte que la structure présente une capacité différentielle. La charge d'espace est donnée par :

$$Q_{sc} = -Q_m = eN_d W = \left(2e_s eN_d (V_d - V) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I-10})$$

La capacité différentielle est donnée par :

$$C(V) = \left| \frac{dQ}{dV} \right| = \left(\frac{e_s e N_d}{2} \right)^{\frac{1}{2}} (V_d - V)^{\frac{1}{2}} = \frac{e_s}{W} \quad (\text{I-11})$$

Cette capacité est équivalente à celle d'un condensateur plan d'épaisseur W . On peut écrire l'expression de $C(V)$ sous la forme :

$$C^{-2}(V) = \frac{2}{e_s e N_d} (V_d - V) \quad (\text{I-12})$$

La courbe représentant $C^{-2}(V)$ est une droite dont la pente permet de déterminer la densité de donneurs N_d , et dont l'abscisse à l'origine permet de déterminer la hauteur de barrière V_d

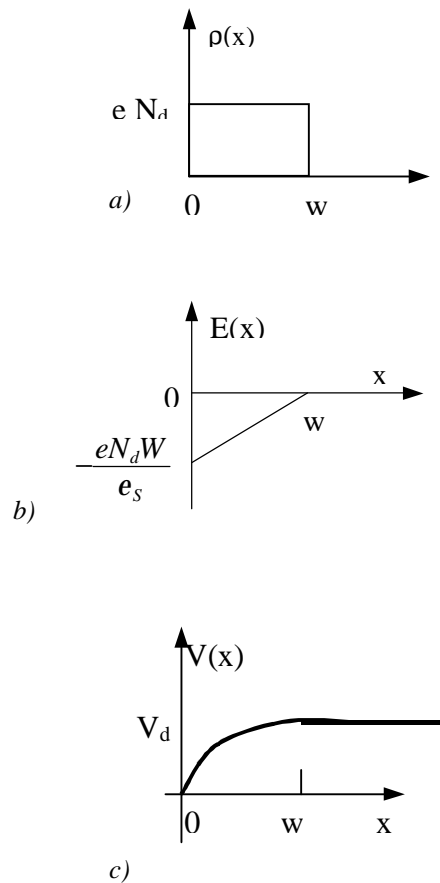


Figure I-17 : diode Schottky à l'équilibre thermodynamique a) la charge d'espace dans le semiconducteur b) champ électrique c) potentiel électrique.

I. 6. 4. Le contact ohmique

Un bon contact ohmique doit avoir une résistance négligeable aux flux du courant, comparée à celle du matériau[38], de sorte que le courant dans le dispositif est déterminé par la caractéristique du semiconducteur ou du dispositif, plutôt que du par les propriétés du contact. La caractéristique courant-tension devrait être linéaire (Fig. I-18).

Pour un système métal - semiconducteur se comportant selon les prévisions du modèle de Schottky-Mott [36] [37].

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

- L'effet tunnel au contact métal- semiconducteur.
- Les recombinaisons dans la zone de charge d'espace.

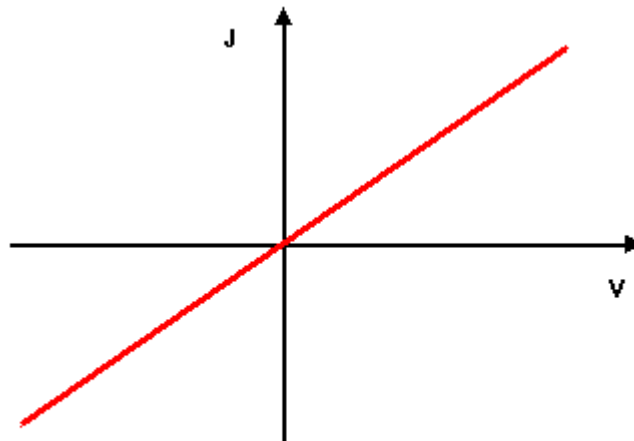


Figure I-18 : Caractéristique courant tension d'un contact ohmique.

Propriétés électriques des joints de grains

II. 1. Introduction

Le changement des propriétés électriques du semiconducteur provoqué par le joint grain a été le sujet de longtemps d'étude. Depuis le premier travail de Taylor [1], qui a montré que le joint de grain est une barrière pour le transport des porteurs majoritaires. Plusieurs études ont montré que le joint de grains est capable de causer des effets électriques importants. la région de désordre dans le plan du joint de grain crée des états disponibles a l'intérieur du gap, cette double jonction à :

- une caractéristique typique à la double barrière de Schottky.
- Une haute conductance planaire (feuille).
- Des propriétés de recombinaisons des porteurs minoritaires.

Ces états existant au plan du joint de grain, piègent les porteurs majoritaires et créent une barrière de potentiel, et une zone dépeuplée apparaît de part et d'autre du joint. Cette barrière à l'origine est l'augmentation des effets capacitifs et de la résistivité mesurée perpendiculaire au plan du joint de grain ; la recombinaison des paires électron – trous est due à la présence des niveaux profonds au plan du joint de grains.

Pendant une longue durée, beaucoup d'efforts ont été consacrés pour la détermination des propriétés électriques du joint de grains. Mais dernièrement des études s'intéressent à la bonne caractérisation géométrique du joint de grain, et des tentations pour relier cette structure avec les propriétés électriques, puisque quelques joints de grain sont actifs et d'autre non, même qu'il semble être similaire dans leurs géométries. Ceci est une tâche formidable quoique elle n'est pas jusqu'a maintenant complété.

II. 2. Les propriétés électriques créées par le joint de grain

II. 2. 1. Introduction

Au joint de grain, on rencontre des grandes variations de la longueur de liaison aussi bien l'angle de liaison. Dans le cas du joint de grains de flexion pur avec un haut indice de l'axe commun, les atomes tendent à garder la coordination tétraédrique ; quoique pour la plupart des joints de grains il soit concevable que la liaison pendante ou plus généralement les atomes qui n'ont pas de coordination tétraédrique peuvent être présents dans le cadre des défauts linéaires (dislocation) ou défaut ponctuel. En plus les impuretés peuvent ségréger aux sites préférentiels du joint de grain. Ces trois types de situation créent des modifications locales des états électroniques qui peut avoir plusieurs conséquences importantes.

II. 2. 2. La structure électronique associée aux joints de grains

II. 2. 2.1. Introduction

Pour une structure du joint de grain donné (tous les positions atomiques sont connues) la structure électronique peut être calculée en utilisant différentes approches approximatives ou par l'utilisation du calcul de *ab initio* ; donc on suppose que la structure (électronique) est correcte et on inclut tous les défauts contenus dans le joint de grain, les propriétés électriques peuvent être prévues. Un nombre des idées générales est résumé (dans le paragraphe suivant) depuis les différents calculs qui ont été concrétisés.

II. 2. 2. 2. Distorsion locale : bande queues dans la densité d'électron locale

La distorsion locale est due à la variation locale de la longueur de liaison bien que dans la variation angulaire ceci produit une variation dans le potentiel moyen à l'échelle interatomique. Un problème similaire a été résolu dans le Si amorphe où à l'interface Si/SiO₂ (Cohen 1988) la fluctuation de potentielle du réseau aboutit à l'apparition des bandes queues dans le gap au bord de la bande valence et la bande de conduction.

La densité d'états décroît exponentiellement et peut prolonger profondément dans le gap. Soukoulis [10] a pu décrire à trois dimensions la largeur de diminution exponentielle :

$$\Delta E_0 = \frac{p}{2} w^2 \frac{L^2 m_x}{h^2} \quad (\text{II. 1})$$

Pour les porteurs de masse m_x qui sont localisés dans les fluctuations de potentielles Gaussiennes avec une variance w^2 , et la longueur de corrélation L , il y a généralement une asymétrie dans la densité des états avec plus grands degrés au bande de valence comparé avec la bande de conduction ceci peut être expliqué par la différence des valeurs de masse effectives.

Par analogie avec ces queues Werner [11] a proposé des queues similaires qui sont présent même dans un seul joint de grain. Cette proposition n'a pas été jusqu'à maintenant retenu par le calcul dans les quelques exemples qui ont été étudié :

- Di Vincenzo [12] a calculé deux configurations différentes pour $(122) \Sigma = 9$ dans le Si utilisant le premier principe de la théorie fonctionnel de densité et aussi l'approximation des liaisons fortes. Les états peu profond auront lieux près des bords de la bande de valence et la bande de conduction, l'un de ces états est clairement localisé autour de l'atome qui a une variation angulaire maximum comparés au volume.
- Mager [13] a examiné la structure électronique de $(11 \bar{2}) \Sigma = 3$ dans le Ge par la méthode de récurrence dans le cadre de l'approximation des liaisons fortes. La perturbation principale provoquée par la distorsion est un décalage de 1eV dans le pic de densités des états p normale au plan du joint de grain, mais ce décalage vers le haut de la bande de valence est très petit, il est si petit pour pousser ces états résonants dans la bande gap. Mais il est passionnant de remarquer que la plupart des atomes perturbés ont une énergie de 0.118 eV en excès de l'énergie atomique du réseau parfait, néanmoins les états localisés ne sont pas introduits dans le gap fondamental.
- Kohyama [14] a calculé la densité d'états locale et la projection de la structure des bandes des $(11 \bar{2}) \Sigma = 3$ et $(1 \bar{3}0) \Sigma = 5$ joint de grain relaxé du Si, ils ont trouvé des états localisés au bord de la bande de conduction et de la bande de valence, quoiqu'ils étaient au-dessus du minimum de la bande de conduction et au-dessous du maximum absolu de la bande de valence respectivement, ils ne peuvent pas provoquer une bande queues dans densité locale des états.

- Paxton et Sutton [15] ont étudié la densité locale des états dans différentes configurations la même que $(11\bar{2}) \Sigma = 3$ et $(1\bar{3}0) \Sigma = 5$ du joint de grain de Si. Malheureusement la résolution de la méthode n'a pas été suffisante pour déterminer si la bande queue est associée avec les bandes de conduction et de valence ou non.

La question qui provient est pourquoi les bandes queues ne sont pas prévues dans les calculs ?

Paxton et Sutton [15] ont remarqué que dans le système à trois dimensions il y a un degré critique de désordre qui doit être dépassé avant que la localisation commence, ceci implique que les résultats de calculs obtenus jusque-là ont été limités au très simple joint de grain, ainsi pour les positions de macles spéciales qui ont été utilisées, ne peut pas être représentatif de ce qui est un joint de grain général.

II. 2. 2. 3. Les liaisons pendantes introduisent des niveaux profonds

Cette liaison a été étudiée long temps comme une origine possible de l'activité du joint de grain. L'existence des états d'électrons localisés aux sites de liaison pendante peut être expliquée par l'utilisation des simples limites de l'approximation des liaisons fortes, cette liaison introduit des niveaux profonds dans la bande gap et peut avoir différents états de charge, elle a aussi un spin associé avec chaque électron qui a été détecté utilisant la technique de résonance électron - spin.

II. 2. 2. 4. Les niveaux associés avec la ségrégation des impuretés au joint de grain

L'effet de l'atome localisé au site du joint de grain n'a pas été entièrement étudié jusqu'à présent. La première étude a été faite par Masuda – Jindo sur un joint de grain reconstruit $(122) \Sigma = 9$ du Si, où ils ont considéré deux dopants de niveaux peu profonds et les éléments de transition de niveaux profonds, le résultat principal est que la configuration finale des impuretés substitutionnelles a cassé la symétrie tétraédrique due aux sites de distorsions liées aux sites du joint de grain. Comme une conséquence les états dégénérés sont désintégrés, le niveau maximum de désintégration sera de l'ordre de 0,2 eV, ceci mène aussi à un grand changement des niveaux de défauts associés aux éléments de transitions.

Pour l'impureté de Cr dans le cristal parfait de Si Masuda – Jindo [16] ont trouvé les niveaux (t_2^*, e, t_2) à (1.5, 0.23, -0.77) eV ont respectant le haute de la bande de valence, tandis qu'ils seront (1.3, 0.2, -0.89) eV pour l'impureté Cr ségrégé, Ce comportement semble vrai pour autres éléments de transitions.

II. 3. Formation de la barrière de potentiel d'un joint de grain

Pour expliquer la formation de la barrière de potentiel [21] du joint de grain deux modèles ont été proposés :

II. 3.1. Modèle des états interfaces

Ce modèle à été développé par Seto [2] et kamin [3], où ils ont supposé l'existence des états localisés dans la bande interdite du matériau. Ces états sont causés par les liaisons pendantes situées dans le plan des joints et par les défauts de structure. Les porteurs majoritaires dans les grains adjacents sont attirés par ces états pièges, ce qui fait apparaître une barrière de potentiel au niveau du joint de grain, ainsi qu'une région de charge d'espace de part et d'autre du joint.

Dans ce modèle on suppose que les atomes du dopant sont répartis uniformément dans le matériau et que la conductivité est limitée par la barrière de potentiel. La grande résistivité observée à des dopages faibles est expliquée par le piégeage de la plus part des porteurs de charge laissant très peu de porteurs pour la conduction.

Quand la concentration du dopant augmente le nombre de porteurs attrapés augmente, on atteint la barrière de potentiel quand on augmente davantage la concentration du dopant puisque les porteurs de charge ne sont plus attirés par les états pièges, ils participent donc à la conduction, ce qui cause la chute de la résistivité.

Dans quelques travaux on voit aussi qu'à partir d'un dopage la hauteur de barrière de potentiel commence à décroître rapidement (FigureII-1), ce qui est traduit par la saturation du joint de grains et qui peut également expliquer la passivation des joints de grain par le dopage élevé.

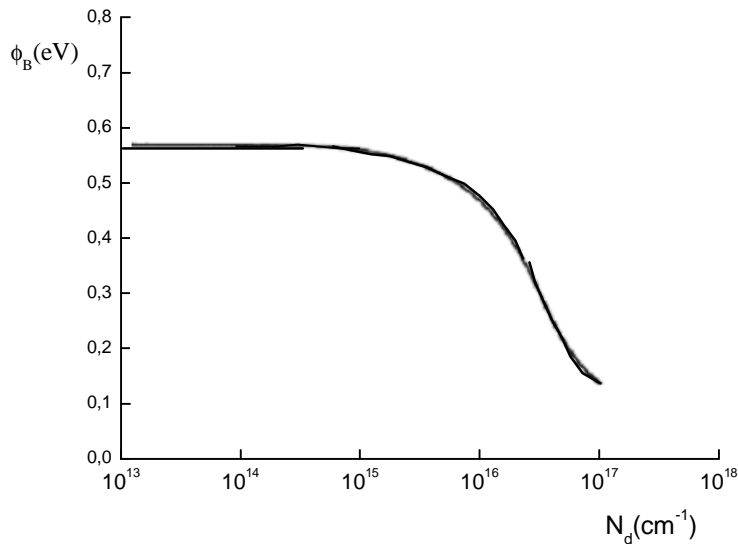


Figure II-1 : Variation de la hauteur de barrière en fonction de la densité de dopage [20]

II. 3. 2. Modèle de ségrégation

Ce modèle a été proposé par Fripp [4] et Sedgwick [5] dans ce modèle on se base sur la ségrégation des atomes du dopant dans le joint de grain ; Les liaisons pendantes et les distorsions dans le réseau sont responsables de l'attraction des atomes du dopant où ils deviennent électriquement neutres et inactifs.

Dans ces travaux, Fripp [4] considère le Silicium polycristallin comme un matériau non homogène où les grains et les joints de grains ont des propriétés électriquement différentes.

En se basant sur cette considération il a calculé l'expression de la résistivité d'une telle structure :

$$r = \frac{1}{qG} \left(\frac{S + 10^3 G}{G + 10^3 S} \right) \quad (\text{II. 2})$$

$$S = m_1 n_1$$

$$G = m_2 n_2$$

m_1 ; m_2 sont les mobilités des porteurs dans les grains et les joints de grains respectivement.

n_1 ; n_2 sont les concentrations des porteurs dans les grains et les joints de grains respectivement.

Il est clair que la ségrégation du dopant dans le joint de grains affecte les valeurs de n_1 ; n_2 .

Dans ce modèle la variation de résistivité est expliquée par le fait qu'à des faibles dopages la majorité des atomes du dopant ségréguent dans les joints de grains laissant ainsi peu d'atomes pour contribuer à la conduction. Plus la concentration du dopant augmente plus il y aura des atomes dans les grains ce qui réduit la résistivité du matériau.

Il a été observé également que la nature du dopant influe sur la résistivité, ce qui s'explique par le fait que les impuretés n'ont pas la même tendance à ségréger dans les joints de grains.

Malgré que les deux modèles ont pu expliquer la variation de la résistivité avec la concentration de dopage, le modèle des états interfaces à été le plus accepté car le modèle de la ségrégation n'arrive pas à expliquer la variation de la résistivité avec la température, mais la variation de la résistivité en fonction de la nature du dopant et du recuit ne peut pas être expliquée par le modèle des états interfaces, cette variation ne peut être que le résultat de la ségrégation du dopant dans le joint de grain.

En conclusion, le modèle des états d'interface et celui de la ségrégation doivent être utilisés pour décrire simultanément la formation d'une barrière de potentiel au joint de grains : Le joint attire les porteurs de charge et les atomes du dopant, Il en résulte qu'une partie des atomes du dopant diffuse dans le joint de grains ou ils deviennent inactifs, et l'autre partie se fixe aux grains et s'ionise pour participer à la conduction. Les états dans le joint non occupé attirent les porteurs majoritaires ou ils s'accumulent et forment par la suite une barrière de potentiel.

II. 4. L'effet électrique des impuretés au joint de grain

L'effet électrique des impuretés au joint va dépendre de la morphologie de leur présence :

1. Présence en solution dans une large zone de part et d'autre du joint (résultat de ségrégation de solidification ou de diffusion ou de diffusion préférentielle à haute température).
2. Présence sous forme de précipités.
3. Présence en solution dans la zone distordue du joint uniquement (résultat de ségrégation d'équilibre ou de diffusion préférentielle à basse température).

Dans le dernier cas seulement, les impuretés créeront dans la bande interdite des états spécifiques de leurs positions dans le joint. Dans les autres cas elles garderont l'activité microscopique qu'elles ont dans les grains et c'est leur concentration dans le joint qui introduira un effet macroscopique nouveau.

Il est nécessaire donc d'étudier d'abord les états électroniques des impuretés dans la matrice. D'une manière générale, la position énergétique des états associés à une impureté dépend de l'énergie d'ionisation du niveau électronique considéré, pour un donneur son énergie d'ionisation comptée à partir de bande de conduction (car c'est l'énergie nécessaire pour amener un électron dans cette bande), mais pour un accepteur son énergie comptée à partir de la bande de valence (car c'est l'énergie nécessaire pour pomper un électron de cette bande), il apparaît donc que si cette énergie est plus faible que la largeur de la bande interdite, l'impureté fait apparaître un état dans cette bande.

Pour la configuration (1- impureté dans une large zone autour du joint) Au joint la répartition de la ségrégation rend la zone intergranulaire équivalente à une bande de dopage différent (ceci est d'autant plus évident si l'impureté ségrégée est le dopant). Bande d'accumulation (p^+p) ou d'inversion (pnp) selon la quantité et le signe de l'impureté ségrégée. La structure p^+p est un puits de potentiel pour les porteurs majoritaires et une barrière pour les minoritaires mais les structures pnp sont inversement des barrières de potentiel pour les premiers et des puits pour les seconds. Les recombinaisons gouvernées par la concentration de l'espace la plus rare, seront plus importantes dans ce dernier cas. Par ailleurs des joints de bande pnp pour une diode polycristalline augmentent la surface utile de la diode, ce qui peut se traduire par une collecte meilleure des porteurs minoritaires.

Dans le cas de la précipité (2) leur présence au joint plutôt que dans la matrice n'est pas susceptible de modifier leur activité électrique individuelle ; Mais leur regroupement dans un plan va par contre provoquer des effets de barrière macroscopique, par ailleurs les expériences qui ont pu relier l'activité électrique à la microstructure mettent très fréquemment en évidence la présence de la précipitée dans les joints actifs ; leur rôle a priori est important.

Pour la configuration (3- impureté en solution dans le plan de joint), l'activité observée dans la matrice n'est plus forcément valable au joint car l'emplacement à l'équilibre des atomes (interstitiel ou substitutionnel) et leurs coordinations peuvent être changées. Les dopants sont ainsi susceptibles de réaliser la saturation de leurs électrons de valence dans le joint de grain

donc ils perdent leurs activités électriques, cette localisation des atomes de dopant dans les sites intergranulaire correspond à la saturation des liaisons pendantes, et doit donc entraîner une diminution d'activité électrique intrinsèque [7].

II. 5. Détermination de la hauteur de la barrière de potentiel

Dans le modèle des états interfaces on suppose l'existence des états localisés dans la bande interdite, qui par leurs attractions des porteurs de charges causent la formation d'une barrière de potentiel et d'une région de charge de part et d'autre du joint de grains. Dans presque tous les travaux fait sur les joints de grains ; On suppose que les grains sont électriquement identiques (jumeaux) et le joint de grain est perpendiculaire au passage du courant.

D'après le modèle de Seager [7] La barrière de potentiel du joint de grain qui existe dans le semiconducteur polycristallin est due au potentiel chimique μ de la région du joint de grain qui est décalé depuis la valeur du volume par le manque de la périodicité, le potentiel chimique peut aussi être modifié par la présence des impuretés et des lacunes ou autres phases dans le joint, et comme ce décalage attire initialement les porteurs majoritaires au joint la charge d'espace s'établit pour empêchera le transport des porteurs normaux à cette espèce.

La Figure II-2 illustre un semiconducteur bicristallin de type n avec une région du joint de grain qui a un potentiel chimique plus bas que pour les électrons du volume, Pour comprendre simplement le processus de mise en équilibre de la structure du joint de grain nous devons établir le diagramme énergétique de la *pré-structure* (Figure II-2 (a) qui illustre cette situation, tandis que ce concept sera physiquement dur à reproduire mais il éclaire quelques propriétés de transfert des charges, les figures (II-2-b, c) montre la même situation à l'équilibre à polarisation nul et à une polarisation définit V. Dans tous ces cas la largeur de la région du joint w a été dessiné pour facilité l'illustration et d_l , d_r sont les largeurs de déplétions gauche et droite respectivement (pour un matériau réel $w \ll d_l, d_r$); la densité des états piège $N_{SS}(E)$ qui détermine la position du niveau de Fermi à $x = 0$ n'est pas indiqué dans la figure II-2 -a.

Seager a calculé hauteur de barrière du joint de grain à $x = 0$ par la résolution de l'équation du Poisson à une dimension, ou il a relié la monté net de charge négative (N est la densité de charge suivant x) dans la région de barrière au potentiel électrostatique y :

$$\frac{d^2y}{dx^2} = -\frac{eN}{\epsilon\epsilon_0} \quad (\text{II. 3})$$

Mais il a négligé la variation de potentiel dans la région de charge d'espace négative et il a aussi considéré que la largeur de la région du joint W est moins de 100\AA , puisque cette approximation simplifiait considérablement le problème, la solution est :

$$Q = \sqrt{\frac{f_B}{4g}} + \sqrt{\frac{eV + f_B}{4g}} \quad (\text{II. 4})$$

Avec $g = \frac{1}{8e\epsilon_0 N_d}$

Où Q est la densité de charge d'espace total négative à deux dimensions dans la région du joint f_B est la courbure des bandes à $x = 0$.

La seconde expression pour Q' peut être trouvée si on relie dans la région de barrière la densité des états $N_{SS}(E)$ et le quasi-niveau de Fermi E_F :

$$Q' = w \int_0^{E_c} N_{SS}(E) f(E, E_F) dE - w \int_0^{E_c} N_{SS}(E) f(E, E_{FB}) dE \quad (\text{II. 5})$$

$f(E, E_B)$ est la Distribution de Fermi-Dirac, E_{FB} le niveau de Fermi dans le joint de grain (la figure II-2 -a).

La première expression représente la charge qui apparaît dans les régions de charge d'espace, la seconde expression représente le montant de la charge accumulée dans le joint de grain. le seconde intégral de l'expression (II. 5) est donc le nombres d'électron dans les états pièges du joint de grain avant q'une densité de charge est accumulée,

Le niveau de Fermi des porteurs majoritaires dans le joint est en réalité déplacé, lors de l'application d'une tension ce qui modifié la charge du défaut. L'analyse détaillée de cette modification (paragraphe II. 5. 2.) en fonction de la tension permet d'accéder à la forme de la densité d'états dans le joint. On peut écrire(Figure II-2-b) : $E_{FB} = E_{FB} + DE_F$

Où DE_F est le décalage du niveau de Fermi dans le joint crée par un excès de charge. La figure (Figure II-2-c) montre le diagramme de bande au voisinage du joint de grains quand l'un des grains est porté à un potentiel positif ; où le décalage des niveaux de Fermi dans le joint de grains et dans les grains est $DE_F = E_{FG} - E_{FB} - f_B - e V_I$. (II. 6)

Où $e V_I$ est la différence du niveau Fermi entre le joint est le reste du grain négatif

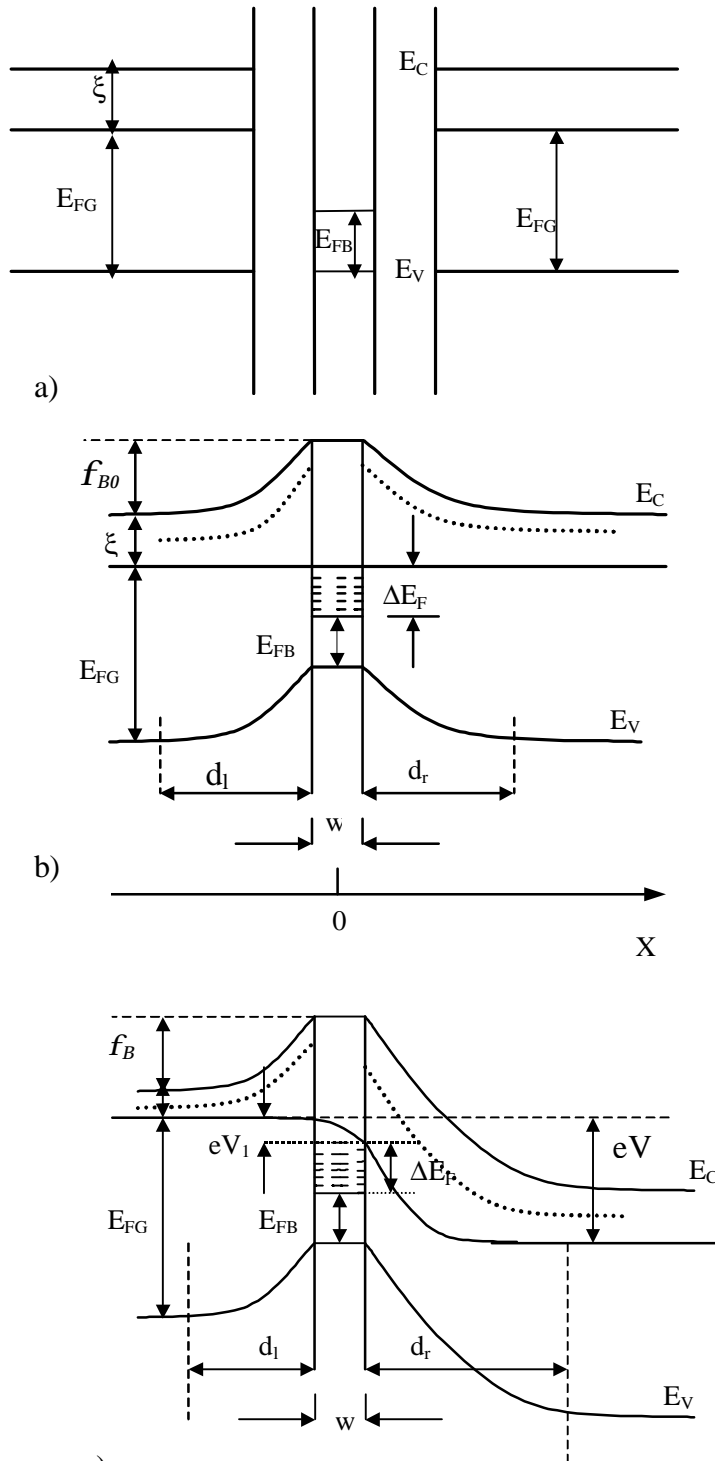


Figure II-2 : Diagramme des bandes des deux grains semiconducteur et leur du joint a) Diagramme des bandes de la prés structure b) Courbure des bandes dans les grains à polarisation nul c) L'application d'une tension provoque deux régions de déplétion, l'une est plus grand au grain polarisé positivement est l'autre est plus petite celle du grain polarisé négativement [7].

Pour déterminer la hauteur de cette barrière de potentiel, on a utilisé la condition de neutralité électrique quant le joint de grain est à l'équilibre, Cette condition se traduit par l'égalité entre la charge qui apparaît dans le joint de grain d'une part et celle qui apparaît dans les régions de charge d'espace d'autre part. Mais le problème qui se pose est le mode de distribution des états interfaces dans la bande interdite relation (II. 5).

II. 5. 1. Modes de distribution de la densité des états d'interfaces

Dans ces travaux Seto [2] (Seto n'a pas arrivé à ce résultat à cause de la supposition incorrecte que les états pièges disponible au joint de grain sont toujours remplis.)il a fait l'approximation que les états pièges sont localisés dans un seul niveau d'énergie et qu'ils sont vide au départ. Baccarani et Ricco ont modifié la théorie de Seto en introduisant l'hypothèse selon laquelle les états pièges peuvent être aussi distribués d'une façon uniforme dans la bande interdite. Tenant compte de la ségrégation des atomes du dopant dans les joints de grains .Ils ont supposé que les états d'interfaces puissent être occupés partiellement contrairement à l'hypothèse de Seto. Cependant ils arrivent à la même conclusion, que la distribution monoénergétique des états d'interfaces est la plus compatible avec leurs résultats expérimentaux. . Seager et Pike ont proposé quatre formes de distributions différentes (Figure II-3) :

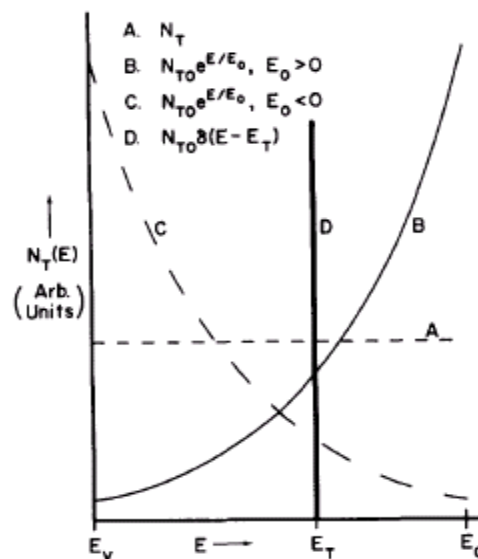


Figure II-3 : Modèle de distributions des états d'interfaces A) Distribution constante en énergie B), C) Distribution exponentielle D) Distribution monoénergétique [7]

a) Distribution uniforme des états du joint de grain

Dans la quelle les états localisés sont indépendants de l'énergie :

$$wN_{ss}(E) = N_T \quad (\text{II. 7})$$

N_T est la densité des états occupés. Les limites de cette distribution à petit et à grande densité de dopage (figure II-4) sont l'illustration du comportement de toutes les distributions.

La corrélation des courbes courant-tension (Figure II. 5) avec la température pour ce type de distribution est caractérisée par :

- 1) la nature raccourcie du régime de saturation à base température
- 2) la diminution monotone de α_m quant la température augmente

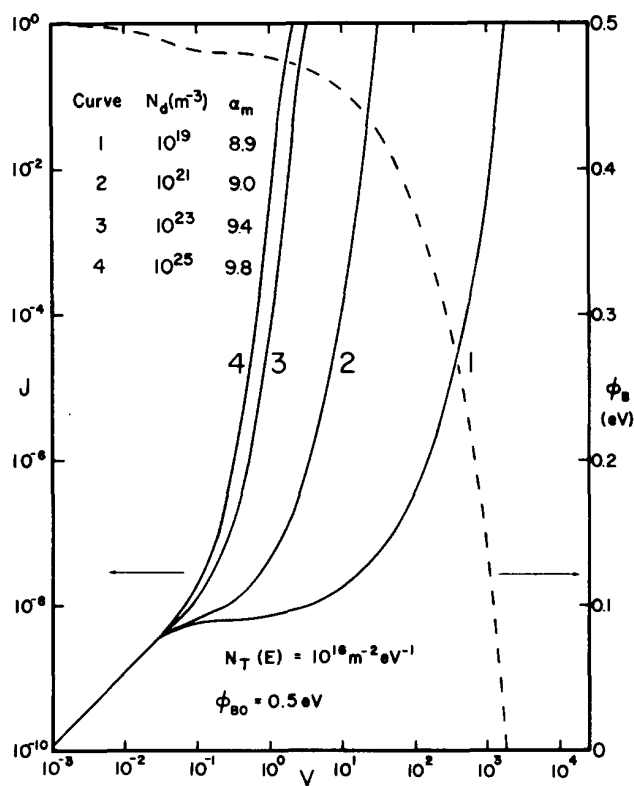


Figure II-4 : Courbe courant – tension, pour la distribution constante en énergie avec de différent niveau de dopage, la courbe en point tiré représente l'allure de la hauteur de barrière qui lui correspond [7].

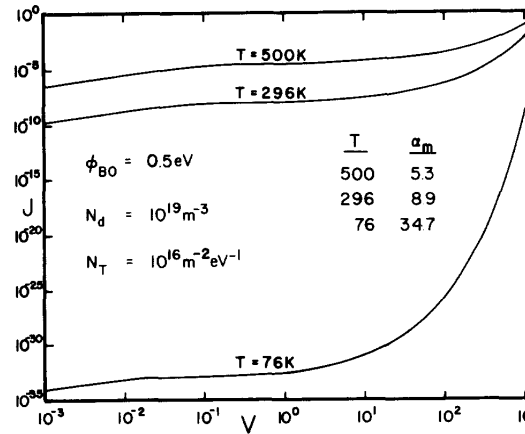


Figure II. 5 : Courbe courant – tension pour la distribution constante en énergie à différentes températures[7]

b) Distribution monoénergétique des états du joint de grain

Dans ce cas de distribution, on suppose que les états sont localisés sur un même niveau d'énergie E_T de densité spatiale N_T

$$N_T(E) = wN_{SS}(E) = N_{T0}d(E - E_T) \tag{II. 8}$$

Cette forme de la densité d'états apparaît complètement capable de simulé les hautes valeurs de α_m ($\alpha_m > 50$) dans les varistances réels.

c) Distribution exponentielle d'états dan le joint de grain :

Dans ce cas, la densité des états varie exponentiellement suivant la forme suivant :

$$N_T(E) = [wN_{SS}(E)] = N_{T0} \exp(\pm E/E_0) \tag{II. 9}$$

Levine a suggéré cette forme de la densité d'états pour reproduire le comportement observé du varistance ($20 < \alpha_m < 50$),

La figure II.-6 montre comment la forme de la courbe courant-tension reflète la forme de la courbe de la densité d'états, ces densités ont la même charge négative dans le joint de grain , pour cette raison tous ces courbes on la mémé dopage est la mémé hauteur de barriere à polarisation nul f_{B0} . On peut noter que chaque densités d'états pièges produit un comportement différent des courbes courant-tension .

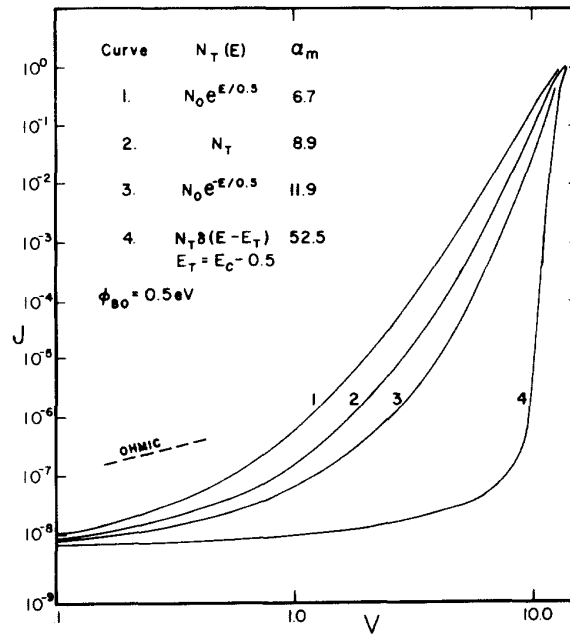


Figure II. 6 : Courbes courant-tension pour les différentes distributions [7]

II. 5. 2. Quasi-niveau de Fermi des électrons localisés au joint de grain

II. 5. 2. 1. Valeurs d'équilibre des taux d'émission et de capture d'électrons à l'interface

Considérons les états d'interface, caractérisé par un niveau E (mesuré à partir de la haut de la bande de valence) et la section de capture électronique S_E . Soit n_0 la concentration d'électron de conduction au plan du joint. A l'équilibre, les taux d'émission (e_n) et de capture (c_n) s'ajustent en sorte que le taux d'occupation f_0 du niveau E obéit à la statistique de Fermi(ou les électron localisés à l'interface forment une distribution de Fermi) , par suite :

$$c_n(1-f_0) = e_n f_0 \tag{II. 10}$$

$$\text{Avec } f_0 = [1 + \exp(E - eV_0 - E_F) / kT]^{-1} \tag{II. 11}$$

Le taux de capture est donné par :

$$c_n = 2n_0 S_E v_{th} \tag{II. 12}$$

Le facteur 2 décrit la capture d'électrons provenant des deux coté de l'interface, n_0 s'écrit :

$$n_0 = N_C \exp(-(E_C - E_F - eV_0) / kT) \tag{II. 13}$$

Où N_C représente le nombre effectif d'états dans la bande de conduction. On peut alors l'expression du taux d'émission :

$$e_n = 2N_C S_E \bar{v}_{th} \exp\left(\frac{E_C - E}{kT}\right) \quad (\text{II. 14})$$

Cette relation met en jeu deux paramètres caractéristiques (E_C, S_E) du niveau d'interface considéré. Elle montre en outre que l'émission vers la bande de conduction d'un électron piégé à l'interface est activée thermiquement, avec l'énergie d'activation $E_C - E$

II. 5. 2. 2. Quasi-niveau de Fermi des électrons d'interface

L'application d'une tension électrique a pour effet d'accroître le flux d'électrons à travers le joint et par suite le taux de capture c_n ainsi que la charge d'interface Q .

En régime permanent, le taux d'occupation f de l'état E est toujours donné par la relation :

$$c_n(1-f) = e_n f$$

pour une valeur de c_n différent de celle donné par l'équation précédente.

pour obtenir E_{FB} en fonction de v appliqué, nous utiliserons le modèle de l'émission thermoionique, le taux de capture est donné par :

$$c_n = S_E N_d \bar{v}_{th} \left[\exp\left(\frac{eV_1}{kT}\right) + \exp\left(\frac{eV_2}{kT}\right) \right] \quad (\text{II. 15})$$

Où les deux termes du membre droite donnant les probabilités de capture par unité de temps, pour les électrons provenant respectivement des grains situés à gauche et à droite du joint. A partir des équations (II. 14) et (II. 15) on obtient l'expression suivante :

$$E_{FB} = E_{F0} + kT \ln \frac{1}{2} \left(1 + \exp\left(\frac{-eV}{kT}\right) \right) \quad (\text{II. 16})$$

Où $E_{F0} = E_C - kT \ln\left(\frac{N_C}{N_d}\right)$ représente la position du niveau de Fermi dans le grain polarisé négativement.

En régime permanent, les électrons localisé à l'interface forment donc un système en quasi-équilibre avec les électrons du coté du joint polarisé négativement.

II. 6. Charge portée par le joint à l'équilibre

Les états créés dans la bande interdite peuvent porter une charge susceptible de modifier dans une large mesure les propriétés électriques du joint ; la nature de cette charge dépend du caractère de l'état donneur ou accepteur et de la position du niveau de Fermi au joint. Un état donneur est neutre quand il est rempli et chargé positivement quand il est vide, tandis qu'un accepteur est chargé négativement quand il est rempli et neutre quand il est vide. Ce remplissage obéit à la statistique de Fermi-Dirac, donné par f la probabilité pour un état d'énergie E d'être rempli, et E_F est l'énergie de Fermi :

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)} \quad (\text{II. 17})$$

Le joint est une barrière de potentiel pour les porteurs majoritaires dans les deux types de matériau (n et p) ; La charge dans le plan de joint est compensée par une charge d'espace dans les zones avoisinantes du joint comme dans une jonction Schottky, la charge d'espace est constituée par des atomes de dopants ionisés, et a pour caractéristique d'être quasi libre de porteurs de charge. Parallèlement à la jonction Schottky cette représentation est appelée « Symmetrical Schottky Barrier » (SSB) (Figure II-7).

Dans l'approximation des bords de déplétion abrupte, la charge d'espace des donneurs ionisés positivement par unité de surface à l'équilibre est $-2ed_0N_d$

N_d est la concentration du dopant et $d_0 = d_1 = d_r$ est la largeur de la zone de charge d'espace d'un seul côté du joint à l'équilibre, et le signe (-) correspond au type n.

Le champ électrique lié à cette distribution de charge point E_0 et $E_0(0^-), E_0(0^+)$ sont les champs du côté gauche et droite de l'interface, ils sont reliés à la tension de diffusion (barrière de potentiel) f_{B0} à l'équilibre :

$$E_0(0^-) = -E_0(0^+) = E_0 = \frac{2f_{B0}}{d_0} \quad (\text{II. 18})$$

Suivant la loi de Gauss [23] : $d_0 = \frac{Q_0}{2eN_d} = \sqrt{\frac{2e_0\epsilon_r f_{B0}}{eN_d}}$ et $Q_0 = -\sqrt{8eN_d e_r e_0 f_{B0}}$ (II. 19)

La capacité à l'équilibre associé au joint de grain chargé et aux deux régions de charges d'espaces est équivalente à celle d'un condensateur dont les plateaux sont distants de $2d_0$:

$$C_0 = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{2d_0} = \frac{eN_d \epsilon_r \epsilon_0}{Q_0} = \sqrt{\frac{eN_d \epsilon_r \epsilon_0}{8f_{B0}}} \quad (\text{II. 20})$$

ϵ_r , ϵ_0 sont respectivement la constante diélectrique du matériau et la permittivité du vide.

$$f_{B0} = \frac{eN_d \epsilon \epsilon_0}{8C_0^2} \quad (\text{II. 21})$$

L'équation (II. 21) montre que l'on peut facilement déduire la valeur de f_{B0} par la mesure de la capacité du joint à l'équilibre. Ceci doit alors être réalisé à une fréquence suffisamment élevée pour que les états du joint n'aient pas le temps de relaxer, les fréquences plus faibles sont justement utilisées d'ailleurs, pour étudier la relaxation de la charge des niveaux profonds.

L'application d'une tension à travers le joint de grains conduit à un changement du diagramme des bandes où f_B est la barrière de potentiel vue depuis le côté gauche et $f_B + V$ est la barrière de potentiel vue depuis le côté droite :

$$f_B = \frac{1}{2} d_l E(0^-) = f_{B0} \left[\frac{Q}{Q_0} - \frac{1}{4} \left(\frac{V}{f_{B0}} \right) \left(\frac{Q_0}{Q} \right) \right]^2 \quad (\text{II. 22})$$

$$f_B + V = -\frac{1}{2} d_r E(0^+) = f_{B0} \left[\frac{Q}{Q_0} + \frac{1}{4} \left(\frac{V}{f_{B0}} \right) \left(\frac{Q_0}{Q} \right) \right]^2 \quad (\text{II. 23})$$

D'après les équations (II. 22) et (II. 23), on peut noter que si la charge d'interface reste fixe, l'effondrement de la barrière $f_B = 0$ est pour $V = 4f_{B0}$, puisque l'interface se charge avec la tension appliquée, ce qui fait l'effondrement plus tard certain. Ceci se produit puisque le quasi-niveau de Fermi pour les électrons à l'interface ne s'abaisse pas rapidement comme f_B avec la tension.. Ceci explique la variation de f_B et Q avec la tension de polarisation qui dépend de la distribution des états d'interfaces dans le gap.

L'application de la loi de Gauss nous donne :

$$\frac{d_l}{d_0} = \frac{E(0^-)}{E_0} = \frac{-Q}{Q_0} + \frac{1}{4} \left(\frac{V}{f_{B0}} \right) \left(\frac{Q_0}{Q} \right) \quad (\text{II. 24})$$

$$\frac{d_r}{d_0} = \frac{E(0^+)}{E_0} = \frac{Q}{Q_0} + \frac{1}{4} \left(\frac{V}{f_{B0}} \right) \left(\frac{Q_0}{Q} \right) \quad (\text{II. 25})$$

La charge du joint Q change avec la variation de la tension de polarisation, ce qui est exprimé par la variation de la capacité avec la tension de polarisation.

$$\frac{C_0}{C} = \frac{-d_l}{2d_0} + \frac{d_r}{2d_0} = \frac{Q}{Q_0} \quad (\text{II. 26})$$

Ce résultat fournit la base pour les mesures directes de la charge d'interface avec la capacité.

La capacité de joint de grain est la combinaison série de la capacité associée avec les régions de charge d'espace, gauche (polarisé en directe) et droite (polarisé en inverse) Figure II-7. Où la capacité du côté polarisé en directe est presque constante égale à $2C_0$, et puisque la racine de la capacité varie linéairement avec la tension de polarisation Spencer [23] a résolu l'équation (II. 22) pour f_B fixe :

$$\left(\frac{2C_0}{C} - 1 \right)^2 = 1 + \frac{V}{f_{B0}} \quad (\text{II. 27})$$

Où l'intersection avec l'axe des tensions correspond est f_{B0} (supposant que $f_{B0} = f_B$).

La hauteur de la barrière est un facteur principal régissant à la fois la résistance au transport des porteurs majoritaires et la recombinaison des porteurs minoritaires, qui sont les deux caractéristiques principales de l'activité électrique macroscopique.

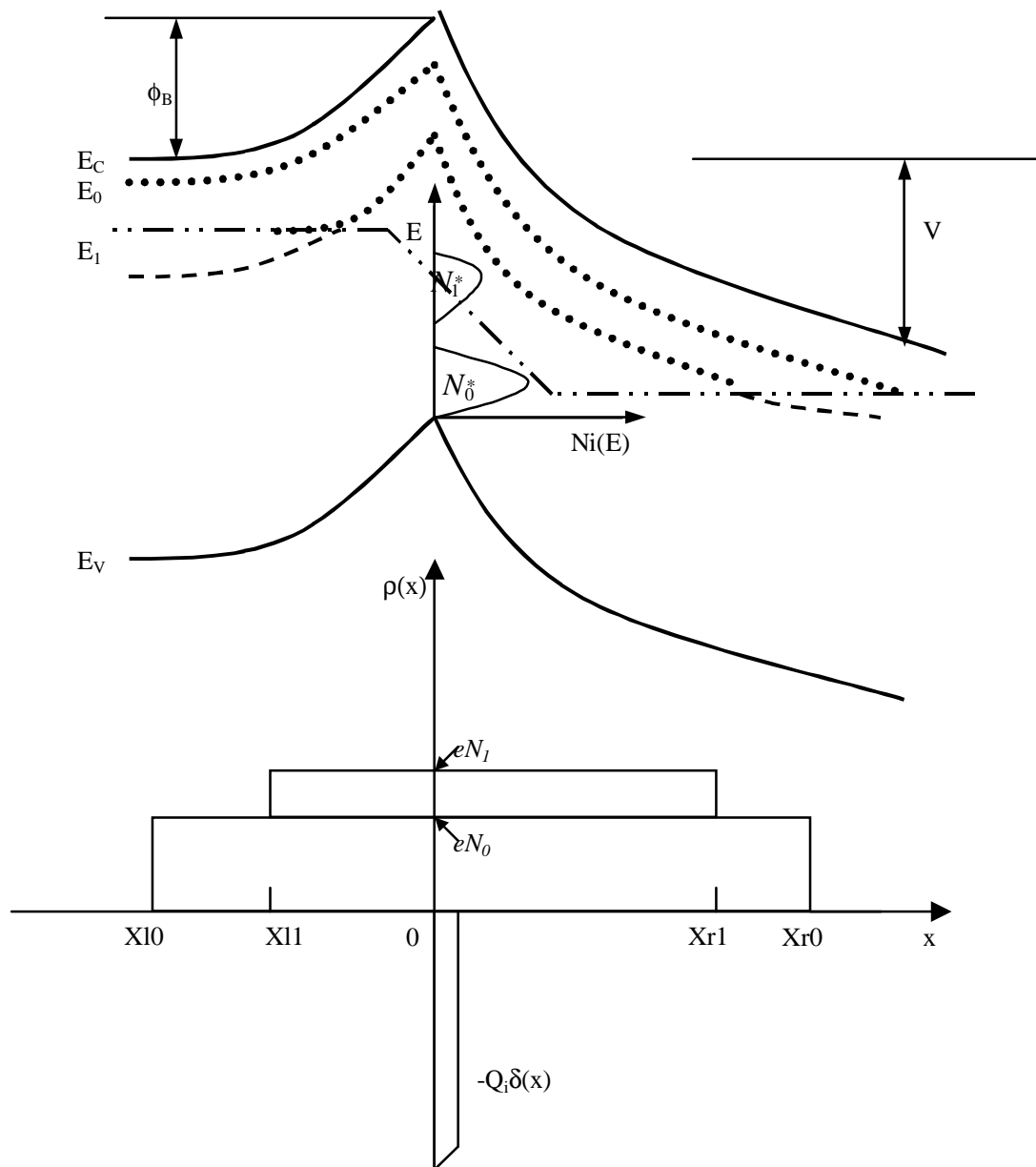


Figure II-7 : Le modèle de la double barrière de Schottky pour un joint polarisé dans un semiconducteur de type n, les électrons piégés au joint de grain sont compensés par la charge d'espace, $N_0^* N_1^*$ sont les différentes distributions d'états d'interfaces.

II. 7. Transport des porteurs de charge majoritaire à travers le joint

Quant un bicristal est soumis à une tension extérieure V , Il y a plusieurs mécanismes pour que les porteurs majoritaires puissent traverser la barrière de potentiel.

II. 7. 1. Base champ : Conduction orthogonale

Les porteurs majoritaires traverse la barrière de potentiel par : l'émission thermoïonique, par l'effet tunnel, par diffusion ces trois approches produit des expressions courant-tension qui sont relativement similaires :

a) L'émission thermoïonique

On Suppose que seulement les porteurs majoritaires excités thermiquement peuvent traverser la barrière de potentiel, en d'autre terme si leurs libres parcours moyens est plus important que la largeur du joint de grain, et que ces porteurs possédant une énergie suffisante pour surmonter la barrière de potentiel (Les porteurs passent au-dessus de la barrière.) ; c'est pourquoi ce mécanisme de transport est le plus dominant dans le cas des températures au-dessus de l'ambiante, dans cette bande de température les porteurs de charge sont assez énergétiques.

b) Effet tunnel

À travers la barrière doit être important à base température et pour des hauts niveaux de dopage. Dans le quel la région de charge d'espace est très mince.

c) Diffusion

Les porteurs traversent par diffusion utilise différent approche, il considère que le courant est du à la diffusion induit par le gradient de charge dans les zones de déplétions, ce mécanisme est typiquement plus approprié quant le parcours libre moyen est plus petit que la largeur de barrière; (en effet l'expression du courant de ce mécanisme est similaire au concept du processus l'émission thermoïonique).

L'émission thermoïonique stipule que les courants à travers le joint sont proportionnels aux concentrations des porteurs de charge dont l'énergie cinétique est supérieure (en valeur

absolue) à la hauteur de barrière, la contribution de l'effet tunnel peut être plus important que celle de l'émission thermoïonique, surtout quand la barrière de potentiel soit haute et étroite.

II. 7. 2. Haut champ : Conductance orthogonale

Quant tous les états d'interfaces sont remplis. La charge saturée et la barrière de potentiel chutent avec l'augmentation de la polarisation ceci mène à la région de rupture de la barrière, dans cette région le champ électrique est fort à la zone déplétion ou le terme de « électron chaud » est introduit.

II. 7. 3. Courant orthogonal des porteurs de charge majoritaires à travers le joint

Seager et Pike [7] ont proposé un model de transport des porteurs de charge majoritaires, où ils ont supposé que le transport se fasse dans une direction perpendiculairement au plan de joint de grains, les grains adjacents sont électriquement identiques, l'effet tunnel direct dans les états pièges près de $x = 0$ et le courant de génération recombinaison des porteurs minoritaires sont négligés.

D'après ce model le seul mécanisme dominant pour l'écoulement de courant à travers la barrière est l'émission thermoïonique, le courant d'électrons depuis les deux bords de la barrière capturé dans les états pièges est :

$$J_{in} = A^* T^2 \exp\left[-\frac{(z + f_B)}{kT}\right] + A^* T^2 \exp\left[-\frac{(z + f_B + eV)}{kT}\right] \quad (\text{II. 28})$$

A^* est la constante effective de Richardson.

De la même façon on peut montrer que le courant d'électron émis depuis les pièges a la forme :

$$J_{out} = 2A^* T^2 \exp\left[-\frac{(z + f_B + eV_1)}{kT}\right] \quad (\text{II. 29})$$

Où z est la différence entre l'énergie et la bande de conduction et le niveau de Fermi loin de $x=0$ (figure II-2 -a, b).

$$z = E_C - E_{FG} = kT \ln\left(\frac{N_C}{N_d}\right) \quad (\text{II. 30})$$

Si on fait l'égalité de ces deux expressions de courant pour le cas $V = 0$, Ceci nous conduisons à l'expression de V_1 :

$$eV_1 = -kT \ln\left(\frac{1 + \exp(-eV/kT)}{2}\right) \quad (\text{II. 31})$$

ou $eV_1 = E_{FB} - E_{F0} = kT \ln \frac{1}{2} \left(1 + \exp \frac{-eV}{kT} \right)$

eV_1 est la différence du niveau Fermi entre le joint et le reste du grain négatif (figure II-2 -c) en général il est comparable à kT ; à haute tension où elle atteint sa valeur maximum de $kT \ln 2$. On a supposé implicitement que l'émission depuis les pièges à $x = 0$ est isotopique dans la manière que l'équation (II. 29) est écrit, le courant net à travers la barrière est proportionnel à la différence entre les deux termes de l'équation (II. 28) ce qui nous donne :

$$J = A^* T^2 \exp \left[- \left(z + f_B \right) / kT \right] \left[1 - \exp \left(- eV / kT \right) \right] \tag{II. 32}$$

La caractéristique courant - tension (Figure II-8) d'un joint de grains montre trois régimes :

1. Régime ohmique : vue pour $V < kT/e$ puisque $J / V \propto \exp \left[- \left(z + f_B \right) / kT \right]$. Si on a sort le terme $\exp(z/kT)$ hors l'équation (II. 32), Toutes les courbes exposent la même allure conductance dans ce régime (figure II. 8)
2. Régime de saturation : ce régime apparaît pour $\frac{kT}{e} < V < V_s$, V_s (pour la saturation du joint de grains ou rupture de la barrière de potentiel), puisque c'est une région de tension appliquée ou f_B est presque constante,
3. Régime non ohmique : est observé au-dessus de V_s , on définit le début de ce régime par $\alpha \equiv \partial \ln J / \partial \ln V > 1$ (α le coefficient de non-linéarité) ,ou quant ϕ_B commence a montré une diminution substantielle, la valeur de maximum de α est indiquée par α_m Ce régime est associé à l'effondrement de la barrière.

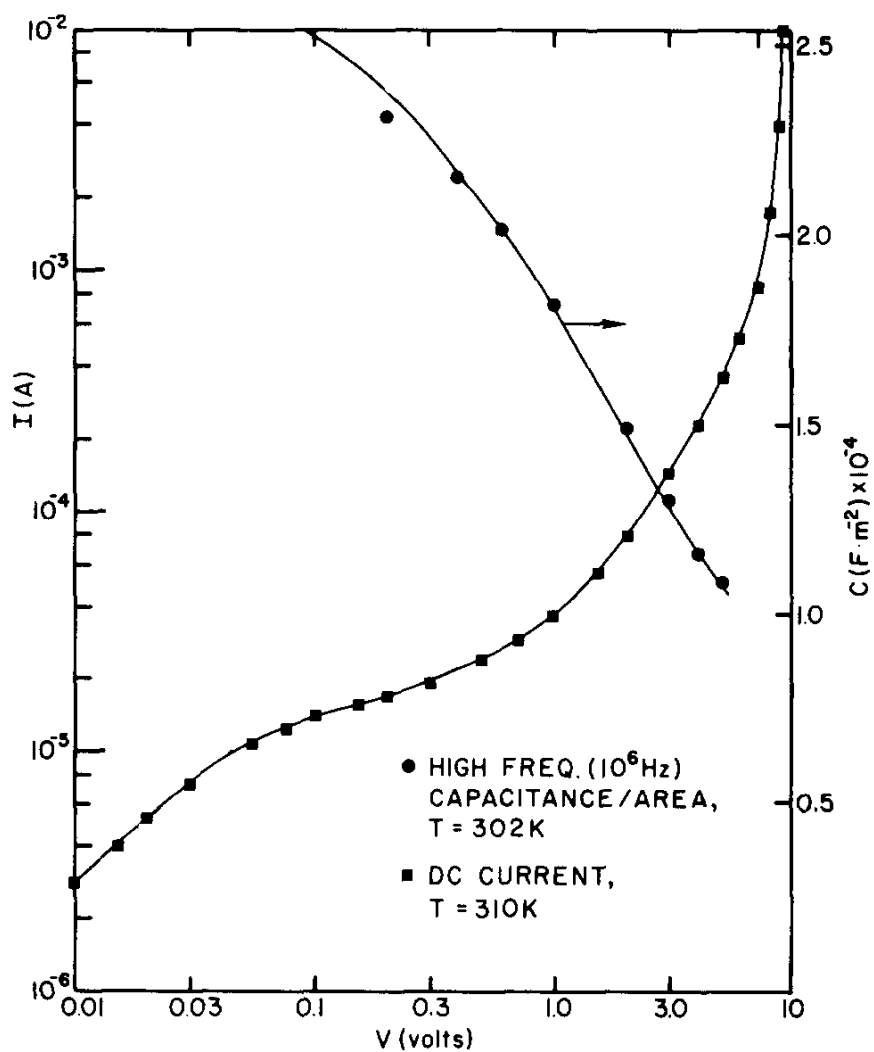


Figure II-8 : La caractéristique courant tension à travers un joint de grain, et l'allure de la caractéristique capacité tension[22]

Si on spécifie le cas de polarisation nul pour un moment, on peut tirer des paramètres aisément déductibles depuis l'expérience partir de l'expression du courant (II. 32) :

$$\lim_{V \rightarrow 0} (J/V) \equiv G_0 = A^* T^2 \left(\frac{e}{kT} \right) \exp[-(z + f_{B0})/kT]$$

$$G_0 = A^* T \left(\frac{e}{k} \right) \exp[-(z + f_{B0})/kT] \tag{II. 33}$$

. On peut déduire $z, +f_{B0}$ depuis la pente du graphe $\ln G_0/T$ avec $1/T$ et A^* de l'intersection de graphe avec l'axe $\ln G_0/T$, la pente de ce graphe est :

$$E_{act}(V=0) \equiv -\frac{k \partial \ln(G_0)}{\partial (1/T)} = f_{B0} - T \frac{\partial f_{B0}}{\partial T} \tag{II. 34}$$

Même bien que ni z , ou E_{FB} n'apparaisse explicitement dans cette équation et si l'un de ces quantités change avec T , f_{B0} change aussi avec T .

Lu et col [8] ont développé un modèle de conduction basé sur les deux mécanismes émission thermoïonique et effet tunnel ; Wu et Yang [9] ont introduit un autre effet qui peut lui aussi être présent ; c'est celui de la dispersion des porteurs de charge par les charges présentes dans le joint de grain. Cette dispersion est expliquée par la répulsion des porteurs de charge par le champ coulombien causé par les charges fixes dans le joint de grain. Tenant aussi de cet effet Lu et col [8] ont introduit une barrière de potentiel rectangulaire de hauteur χ et d'épaisseur δ . L'expression finale de la relation I-V obtenue est :

$$I = I_{em.th} + I_{Tun} + I_{dis} \approx \exp(-c^{1/h} d^{1/l}) \exp\left(\frac{-q f_{b_b}}{nkT}\right) \tag{II. 35}$$

Ou $\eta \geq 1$ et $\lambda \geq 1$ constante dépendante de la température de la concentration du dopant.

Dans leurs études Lu et al sont arrivé à la conclusion qu'à des températures élevées, l'émission thermoïonique est dominante et ϕ_b, χ sont les facteurs les plus important pour la détermination du courant ; à des bases températures l'effet tunnel devient plus dominant et ϕ_b, δ sont les plus important pour la détermination du courant.

Les modèles de conduction proposés se limitent toujours à une seule direction et dans le cas d'un bicristal isolé. Ils ont ignorent souvent les irrégularités de la hauteur de barrière de potentiel.

II. 7. 4 Conductance longitudinale

Le transport longitudinal est souvent facilité par le joint. Cet aspect est Particulièrement marqué dans le germanium et certain composé III-Vet II-VI ou la hauteur de barrière peut être telle qu'il se forme une couche d'inversion, Il peut alors apparaître de forte augmentation de la mobilité parallèlement au joint ainsi qu'un effet Hall quantique, qui sont deux caractéristiques des gaz bidimensionnel d'électron .

La résistance plane du joint de grain (parallèle au plan du joint de grain) est plus basse que celle du volume, la plupart des expériences montre la conduction quasi métallique à deux dimensions avec une haute densité des porteurs ces résultats qui ont été interprété par Landwer et al [17], le joint de grain est une feuille des états accepteurs avec une forte charge localisée, cette charge est neutralisée par les trous, qui ont une densité assez élevés pour une dégénérescence complète.

II. 8. Corrélation entre l'activité électrique et la structure

II. 8.1. Introduction

La plus part des travaux important de la dernière décennie ont été dévoués pour établir une corrélation précise entre l'activité électrique du joint de grain particulière et leur structure. Idéalement la détermination de la structure doit être faite sur le même joint de grain qui a été caractérisé électriquement, quelques tentatives ont été faites pour réaliser ces conditions quoique il est difficile de déterminer exactement les défauts et le contenu spécifique d'impuretés du joint de grain (Tab II-1). Les joint de grains dans les semiconducteurs normal sont électriquement activés, mais il a été identifié depuis les premiers jours que cette activité peut être varié avec plusieurs paramètres. Pour un joint de grain donné quelque partie sont actives d'autre non, dans un matériau polycristallin quelques joints de grains sont active d'autre non

II. 8. 2. L'origine intrinsèque ou extrinsèque de l'activité électrique du joint de grain

L'origine de l'activité électrique du joint de grain a été pour un long temps une matière de débat, elle peut être attribuée soit à :

- I) La nature intrinsèque de la structure du joint de grain (bande distorsion ou les liaisons non reconstruites).
- II) Les défauts d'additions tel que les dislocations ou les défauts ponctuelles.
- III) Ségrégation des impuretés.

Si la première hypothèse est tenue pour être vraie les conséquences seront nécessairement les suivantes :

- a) Dans des joints macles parfaites avec une géométrie bien définie, la structure qui a été bien établie par le HREM, des niveaux profonds n'apparaissent pas et le calcul des liaisons à montrer qu'il n'y a pas d'activité électrique.
- b) L'histoire thermique telle que le recuit thermique ne peut pas changer les effets intrinsèques du joint de grain, s'il y a aucun changement sera le plus probablement une diminution de l'activité électrique due au recuit des situations instables.
- c) Le long d'un joint de grain donné (par exemple bicristal) l'activité électrique sera homogène.

Les résultats expérimentaux reportés dans le Tab II-1. Montre qu'aucun des conditions ci dessus n'est satisfait.

Il est vrai que (111) $\Sigma = 3$ aussi bien (112) $\Sigma = 3$ ou (122) $\Sigma = 9$ n'a pas d'activité électrique comme prévu dans (I) tandis que (510) $\Sigma = 13$ ou le (013) $\Sigma = 5$ aussi bien (710) $\Sigma = 25$ montrent une activité croissante. En plus l'activité électrique de la plupart de ces joints de grains s'améliore avec le recuit thermique, la caractéristique la plus importante de ces joints de grains très actifs est la forte inhomogénéité.

Des résultats récents reportés sur l'étude de la résolution spatiale des joints de grains, sont tous en faveur de l'origine extrinsèque comme une source de la partie majeure de l'activité des joints de grain.

La question provenant est quel type de défauts extrinsèque ?

Depuis les premières hypothèses les dislocations additionnelles ou les défauts ponctuels pourraient être comme origine de cette activité électrique puisqu'il, semblerait être soutenu par plusieurs remarques du tableau II-1.

Les dislocations additionnelles dans (111) $\Sigma = 3$ sert à activer cette macle, cependant la plus part des noyaux des dislocations secondaires peuvent avoir une structure reconstruite, donc si les dislocations sont à l'origine de l'activité électrique, ceci est dû aux défauts dans la reconstruction ou les défauts ponctuels.

En même temps les défauts ponctuels sont insuffisants pour expliquer le comportement du recuit, en particulier leur effet est rapidement dominé par la ségrégation des impuretés après le recuit thermique, ceci est spécialement vrai dans les bicristaux, dans lesquels les surfaces et

les plans du joint de grains sont souvent le seul piège disponible pour la diffusion rapide des impuretés, la combinaison des impuretés est aussi possible.

Par la suite le plan responsable pour la formation des impuretés métalliques par la précipitation d'oxygène, on peut décrire ce processus avec deux étapes :

- § Les dislocations secondaires du joint de grain ou les dislocations intrinsèques attirent l'oxygène interstitiel dans leur champ élastique, la plupart des dislocations actives seront celles avec de large bord de composition.
- § Les régions riches d'oxygène attirent les impuretés métalliques donnent des particules riches en métal à la surface du joint de grain qui sont particulièrement actives électriquement.

L'oxygène piégé est généralement optimisé dans la gamme 650 et 900°C dans laquelle le joint de grain est très actif. Donc les joints de grains les plus actifs seront ceux contenant le plus grand nombre de dislocation ou les étapes associées avec les dislocations (intersection de $\Sigma = 3$ cohérent et incohérent). L'activité électrique joint de grains sera bien expliquée par les impuretés.

Tab II-1. Activité électrique des joints de grains pour les quel la corrélation directe avec la structure est obtenue

Valeur S	Référence	Méthode	Type du matériau	Activité électrique	Effet de recuit à T C° sur l'activité électrique	Observation des défauts d'additions
Si (111) = 3	C.S.A.1982	EBIC	polycristal	non	aucun	Dislocation active
Si (111) = 3	M.C.1989	EBIC	polycristal	non	aucun	
Ge(111) = 3	M.1989	LBIC	Lingot poly fonte	non	aucun	
Ge(111) = 3	B.B 1982	DLTS	bicristal	non	aucun	Dislocation secondaire active
Si (112) = 3	B.O.S 1986	EBIC	Polycristal	non	aucun	
Si (112) = 3	M.C. 1989	EBIC	Polycristal	non		
Si (122) = 9	D.R. 1982	EBIC	bicristal	non		
Ge(122) = 9	B.B. 1982	DLTS	bicristal	non		
Si (122) = 9	M. 1982	LBIC	bicristal	non	Purement active à 750°C et très active à 900°C	
Si(510)=13	I.N.1989	EBIC	bicristal	Peut d'activité	Active à 750°C	précipités
Si(510) =13	M.1989	LBIC	bicristal	Peut d'activité	Très active à 900°C	Forte inhomogénéité
Si(013)=13	M.C.1989	EBIC	bicristal	oui, Peut	Active à 900°C	Dislocations secondaires
Ge(710)=25	P.H.1989	Spectroscopie d'admittance et conductance	Bicristal (zone raffinée)	oui, 0.35ev	Active à 730°C	
Si(710)=25	I.N.1989	EBIC	bicristal	non	Active à 450°C	
Si(710)=25	B. 1987,1989	DLTS	bicristal	Oui	Active après trempe	Précipitation du cuivre

B. Broniatowski
 B.B. Broniatowski et Bourgoïn
 B.O.S Buis et al
 C.S.A Cunningham et al
 D.R Dianteilet Rocher

M. Martinuzzi
 M.C. Maurice et collieix
 I.N. Ihlal et Nouet
 P.H. Peterman et Hassen

II. 9. Détermination de $N_T(E)$

Pike et Seager [7] ont proposé la première méthode de déconvolution pour déduire la distribution de la densité des états d'interfaces $N(E)$ au joint de grain utilisant la caractéristique I-V sur un seul joint de grain à plusieurs températures T, le point de départ est d'égaliser la charge Q (par unité de surface) au joint de grain déduit depuis l'équation de Poisson, avec la charge Q' des états d'interface :

$$Q = \sqrt{\frac{f_B}{4g}} + \sqrt{\frac{eV + f_B}{4g}} \quad \text{avec } g = \frac{1}{8ee_0N_d}$$

$$Q' = w \int_0^{E_c} N_{SS}(E) f(E, E_F) dE - w \int_0^{E_c} N_{SS}(E) f(E, E_{FB}) dE$$

Puis on dérive les deux cotés on respectant la tension appliquée est on aura :

$$\left(\frac{ee_0N_d}{2e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot f_B \left[f_B^{-\frac{1}{2}} + (f_B + eV)^{-\frac{1}{2}} \cdot \left(1 + \frac{e}{f_B} \right) \right] = \frac{1}{kT} \int_0^{E_c} N_T(E) f(E, E_F) dE \quad \text{(II. 36)}$$

$$f_B' = \frac{df_B}{dV}$$

C'est l'équation principale utile pour la détermination de N_T ,

$f(E, E_F)$ est la dérivée de la fonction de Fermi, elle a pointé brusquement à $E = E_F$, en faite à la limite de basse températures $f(E, E_F) \approx kTd(E - E_F)$; Ce qui laisse $-N_T(E_F)$ comme le coté droit de l'équation (II. 36). À chaque température, la tension appliquée provoque le niveau de Fermi pour se déplacer à travers la distribution des états d'interfaces depuis $E_{FG} - f_B$ jusqu'à, $E_{FG} - eV_1$ alors le coté droite de l'équation (II. 36) représente la densité d'états d'interfaces moyennes. Pour évaluer le coté gauche de l'équation (II. 36), l'expression du courant (II. 32) est réécrit dans le terme de la conductance G_0 ce qui nous donne :

$$J = \frac{G_0 kT}{e} \exp\left(\frac{f_{B0} - f_B}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right) \right] \quad \text{(II. 37)}$$

Ce qui permet d'écrire la barrière de :

$$f_B = f_{B0} - kT \ln \left[\frac{eJ}{G_0 kT} \left(1 - \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right) \right)^{-1} \right] \quad \text{(II. 38)}$$

Dérivant l'équation (II. 38) en fonction de la tension :

$$\frac{f_B}{e} = -\frac{akT}{eV} + \left(\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right)^{-1} \quad \text{(II. 39)}$$

Ou $a = \frac{d \ln J}{d \ln V}$ est le coefficient de non-linéarité

alors

$$\overline{N_T}(E) \cong \left(\frac{e e_0 N_d}{2 e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot f_B \left[f_B^{-\frac{1}{2}} + (f_B + eV)^{-\frac{1}{2}} \cdot \left(1 + \frac{e}{f_B} \right) \right] \quad (\text{II. 40})$$

Procédure expérimentale

III. 1. Introduction

Alors que les joints de grain n'ont qu'une influence minimale sur la conductivité électrique des métaux, ils contribuent dans une mesure importante à déterminer les propriétés de transport des semiconducteurs polycristaux. Les joints de grain se manifestent principalement par :

- a) Des effets capacitifs.
- b) Une conduction électrique de type non ohmique
- c) Un effet recombinant sur les porteurs minoritaires

Ces effets s'expliquent par l'existence des états électroniques localisés au joint de grain. Le remplissage de ces états donne lieu à la formation de la barrière de potentiel électrostatique et une zone de charge d'espace dans les deux cotés du joint. On commence ce chapitre par un résumé de quelques techniques de caractérisation de l'activité électrique du joint de grain. Puis on accède à la procédure expérimentale de cette étude.

III. 2. Techniques de caractérisation de l'activité électrique du joint de grain

III. 2. 1. Technique capacitive

Ces techniques contrôlent le mouvement des charges électriques dans le composant semiconducteur, les mesures sont prises de la capacité des charges électriques accumulées, la capacité à travers une jonction redresseur.

La mesure capacité-tension (C-V) utilise une tension variable avec le temps ou variable en fréquence, pour déterminer la concentration des porteurs majoritaires dans le volume du composant, et le niveau d'énergie des états d'interfaces.

La spectroscopie transitoire des niveaux profonds examine la variation du courant avec le temps, les charges entrant et sortants d'un état d'énergie localisé, qui est associé au défaut

dans le semiconducteur, La DLTS peut ainsi déterminer beaucoup de propriétés importantes reliées aux défauts.

Ces techniques ont plusieurs applications comme :

-La détermination de la concentration uniforme ou non uniforme des porteurs par la variation de la tension appliquée, ainsi la variation de la largeur de déplétion. Il est aussi possible d'exploiter le profile de concentration en profondeur.

- La détermination de la densité des états d'interfaces, puisque la mesure C-V dépend des fréquences qui détermine la charge localisée et libre. On trouve souvent La charge localisée entre le semiconducteur et la sous- couche d'oxyde.

- La détermination des propriétés des niveaux profonds avec la DLTS, car on peut déterminer le niveau d'énergie, la section de capture et la concentration des différents états profonds, cette technique est complétée par la spectroscopie de masse ion, et la spectroscopie Auger.

III. 2. 2 Microscopie d'impédance à balayage

La microscopie d'impédance à balayage (SIM) permet de tracer le déphasage local de la microstructure complexe. Cette technique est complétée par la microscopie à balayage du potentiel de surface (SSPM). La polarisation latérale durant les mesures SSPM permet les caractéristiques tension du joint de grain, et pour obtenir les propriétés de transport par la méthode du circuit équivalent. La combinaison de SSPM et SIM permet une quantification de la résistance et la capacité interfaciale.

La technique de la microscopie sonde à balayage (SPM) a été utilisée avec succès pour détecter le champ au-dessus de la double barrière de Schottky et tracer l'abaissement de potentiel du joint de grain latéralement polarisé. Cependant les informations fournies par La technique SPM sont limitées à la propriété de transport du joint de grain au mieux.

III. 2. 3 La méthode de conductance

Les mesures électriques du joint de grain peuvent être analysées dans le cadre du modèle de fluctuation de potentiel développé par Nicollian et Goetzherger pour l'interface Si/SiO₂, où elle fournit une description du comportement observé de la conductance et la capacité dans une gamme de fréquence. Une dispersion plus large observée du τ_m du processus

de piégeage au joint de grain, peut être expliquée par une densité d'états continue (pour le Si) causé par la charge distribuée statistiquement dans l'espace. La conductance et la capacité à haute fréquence d'un seul joint de grain peut être expliqué quantitativement par l'émission thermoionique des porteurs majoritaires sur la barrière de potentiel créée par les états de pièges chargés.

III. 2. 4 Spectroscopie photoluminescence

La spectroscopie photoluminescence est une méthode non destructive où la lumière est dirigée directement sur l'échantillon puis absorbé, l'énergie excessive est transmet dans la matière en un processus appelé « photon d'excitation ». Cet excès d'énergie est dissipé par l'échantillon est à travers l'émission de la lumière ou la luminescence est appelée « photoluminescence » l'intensité et le contenu du spectre photoluminescence est la mesure directe des différentes propriétés de la matière.

L'excitation par les photons cause le mouvement des électrons dans les états excités permis, quant ces électrons retournent à leurs états d'équilibre l'énergie en excès sort sous forme d'émission de la lumière (processus radioactif ou non radioactif). L'énergie de la lumière émise est reliée à la différence des niveaux d'énergie entre deux états d'électron impliqués dans la transition (états excités et états d'équilibre). La quantité de lumière émise est reliée à la contribution relative aux processus radioactifs.

Cette technique a plusieurs autres applications comme :

- La détermination de la bande gap (la largeur), elle est particulièrement utile quant on travaille avec des nouveaux composants semiconducteurs.
- La détection des défauts : transition radioactive dans les semiconducteurs implique la localisation des niveaux défauts, l'énergie photoluminescence associé à ces transitions peut être utilisée pour identifier les défauts spécifiques. L'intensité de la photoluminescence est utile pour la détermination de leur concentration.
- Le mécanisme de recombinaison : le retour à l'équilibre implique les processus radioactifs et non radioactifs, l'analyse photoluminescence inclut la physique sous-jacente du mécanisme de recombinaison.

III. 2. 5 Microscopie électronique à balayage en mode courant induit

Les techniques EBIC et LBIC sont parmi les plus utilisés pour observer les effets de recombinaison aux joints. Dans leurs principes, ces méthodes consistent à balayer la surface de l'échantillon au moyen d'un faisceau d'électrons ou un rayon lumineux. L'analyse quantitative du contraste EBIC ou LBIC met en jeu un ensemble de paramètres outre la vitesse de recombinaison, la géométrie du joint, le taux de génération de pair électron-trous en fonction de la profondeur, et le temps de la vie des porteurs minoritaires dans le volume du grain, la vitesse de recombinaison est déduite de l'analyse du contraste des joints.

III. 3. Technique de caractérisation électrique des états du joint de grain

La plus part des techniques de caractérisation des états du joint de grain sont appuyées sur l'analyse des mesures électriques et la caractéristique particulière I-V. Pike et Seager (1979) ont proposé la première méthode de déconvolution pour déduire la distribution d'énergies des pièges $N_T(E)$ au joint de grain utilisant la caractéristique I-V sur un seul joint de grain à plusieurs températures T , le point de départ est d'égaliser la charge Q (par unité de surface) au joint de grain déduit depuis l'équation de Poisson, avec la charge Q' des états d'interface :

$$Q = \sqrt{\frac{f_B}{4g}} + \sqrt{\frac{eV + f_B}{4g}} \quad \text{avec } g = \frac{1}{8ee_0N_d} \quad (\text{III.1})$$

$$Q' = w \int_0^{E_c} N_{SS}(E) f(E, E_F) dE - w \int_0^{E_c} N_{SS}(E) f(E, E_{FB}) dE \quad (\text{III.2})$$

On dérive ces deux équations avec la tension ; utilise l'équation de la caractéristique I-V, ceci permet de calculer la position du quasi-niveau de Fermi des porteurs majoritaires du côté polarisé en direct de la zone de charge d'espace ; Puisque le niveau de Fermi est épinglé les états piège d'interface, la densité de ces états peut être estimée depuis le changement de sa position avec la tension appliquée, $N(E)$ est mesuré dans une gamme d'énergie limitée au-dessus du niveau de Fermi.

Pour augmenter la gamme d'énergie, on utilise différents échantillons avec différents niveaux de Fermi du volume. Une autre simple méthode accessible est de supposer que le niveau de Fermi soit indépendant de température. Pour les petites tensions la conductivité peut être écrite :

$$s = f(T) \exp\left(-\frac{E_c - E_f + f_B}{KT}\right) \quad (\text{III.3})$$

L'énergie d'activation mesurée expérimentalement est principalement contrôlée par $E_C - E_F + f_B$. Une mesure indépendante de l'effet de hall fournit $E_C - E_F$ depuis la quel f_B est déduit, l'application de Q et Q' à différent niveau de dopage permet de déduire $N(E)$ la distribution d'énergie par l'exploitation des techniques de la spectroscopie d'admittance, ce comportement dynamique peut aussi donner des informations concernant la densité d'état. Le principe ici est de mesuré l'admittance de la capacité Si-oxyde-métal, avec un joint de grain inclus dans le cristal Si, la charge du joint de grain sous une polarisation variable change avec un temps de relaxation finis qui mène à la caractérisation du décalage de phase. On peut déduire la densité d'états utilisant les courbe d'admittance avec la variation de la fréquence avec ou sans polarisation et sous différents niveaux de dopage.

III. 4. Préparation de l'échantillon

L'échantillon provient d'un lingot qui a été élaboré au laboratoire de physique des solides et de cristallogénèse C.N.R.S. de Meudon (France). Après le découpage du lingot en plaquette circulaire (disque) d'épaisseur de 1 mm (Figure III. 1), la détection du joint de grain est visuelle.

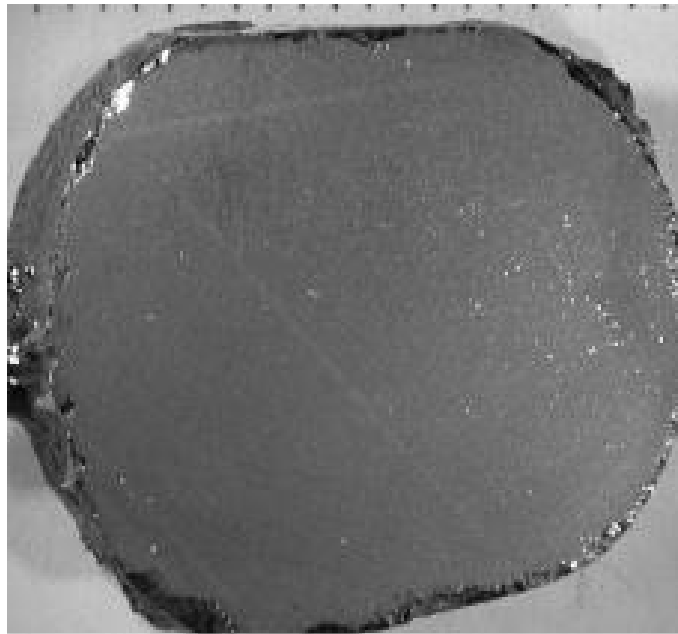


Figure III. 1 : image d'une plaquette de CdTe

Une des plaquettes est découpée en parallélépipédique à l'aide d'une scie à fil. Puis l'échantillon passe à l'étape du polissage mécanique, suivi d'un polissage mécano-chimique. Pour assurer une préparation rigoureuse de la surface, planéité, et propreté. pour la réalisation d'un bon contact électrique

III. 4. 1. Polissage mécano-chimique

Le polissage mécanique constitue une étape obligatoire du traitement de surface, mais engendre lui-même une couche endommagée (quasi amorphe) qui s'étend d'environ plusieurs microns. L'élimination de cette couche nécessite un polissage chimique. Nous avons utilisé comme solution d'attaque chimique le brome méthanol avec la composition suivante:

Méthanol : 80 %

Ethylèneglycol : 19.5%

Brome : 0.5%

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

III. 4. 2 Réalisation des contacts

Il faut d'abord nettoyer à l'aide du trichloroéthylène puis refaire le polissage mécano-chimique puis séché avec de la vapeur de méthanol.

III. 4. 2. 1. Contacts ohmiques

Vu que notre échantillon est probablement de type n, le contact ohmique est effectué par la diffusion des boules d'indium à l'aide d'un évaporateur "Edwards 306 " (figure III. 2)

§ L'enceinte (en quartz) de l'évaporateur ainsi que tous les éléments qu'elle renferme, sont nettoyés soigneusement et séché au méthanol, pour éviter tout risque de contamination dû aux utilisations précédentes de l'évaporateur.

§ Après avoir déposé l'indium sur la surface de l'échantillon de telle façon qui permet de mesurer la résistivité du matériau, et la caractérisation électrique du joint de grain. L'échantillon est mis sur un système de chauffage (permet la diffusion des boules d'indium) qui a été installé dans l'évaporateur.

§ L'enceinte est fermée manuellement, et le système de pompage primaire règle la pression dans l'enceinte jusqu'à 10^{-2} torr, puis on chauffe par le système de chauffage ($V=10V$, $I= 0 - 60 A$) jusqu'à la diffusion des boules de l'indium.

§ On laisse l'échantillon refroidir ; puis on fait entrer l'air dans L'enceinte. On aura la structure dans la figure III. 3

II. 4. 2. 2.Contact Schottky

Ce contact Schottky est réalisé pour un échantillon étant de type n, par dépôt d'Or sur une face de l'échantillon (après avoir réalisé le contact ohmique sur l'autre face), à l'aide d'un évaporateur "Edwards sputler coater S150B" (Figure III. 5). Où l'échantillon est collé à un disque de laiton disposé à une hauteur d'environ 20 cm au-dessous de la source d'Or et couvert par un masque (Figure III. 4)

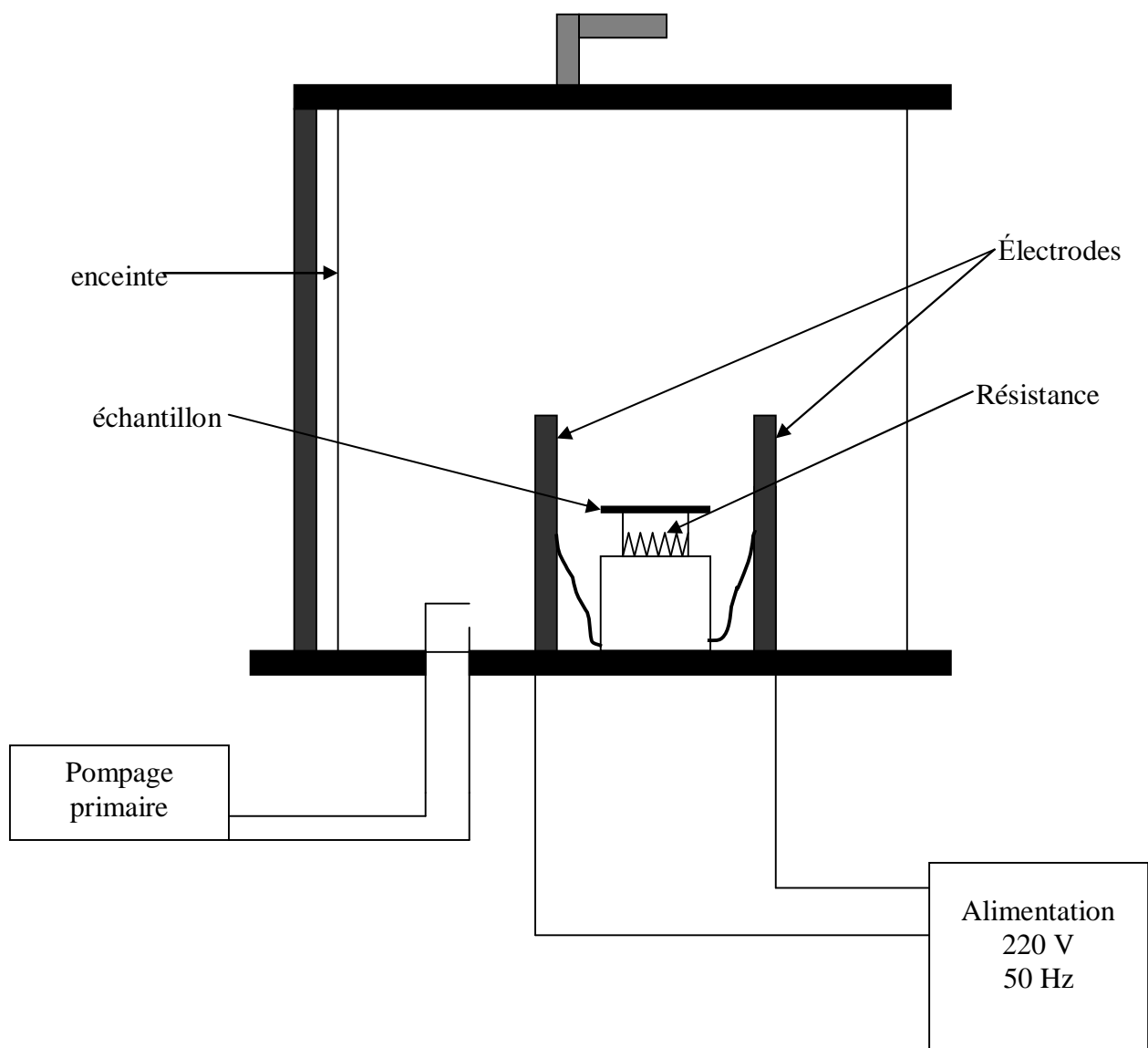


Figure III. 2 : Schéma représentant l'opération de réalisation des contacts ohmiques dans l'évaporateur ²Edwards 306 ²

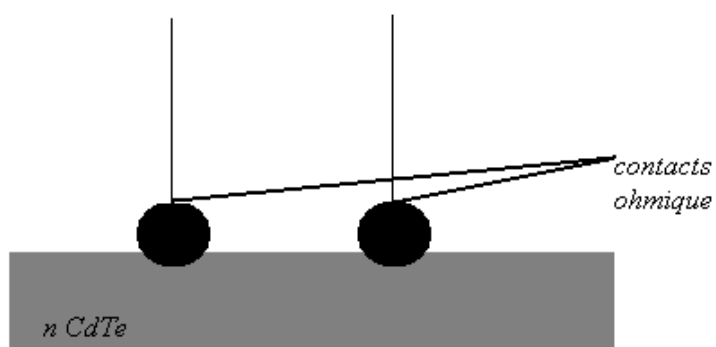


Figure III. 3 : Structure obtenue après la diffusion des boules d'indium

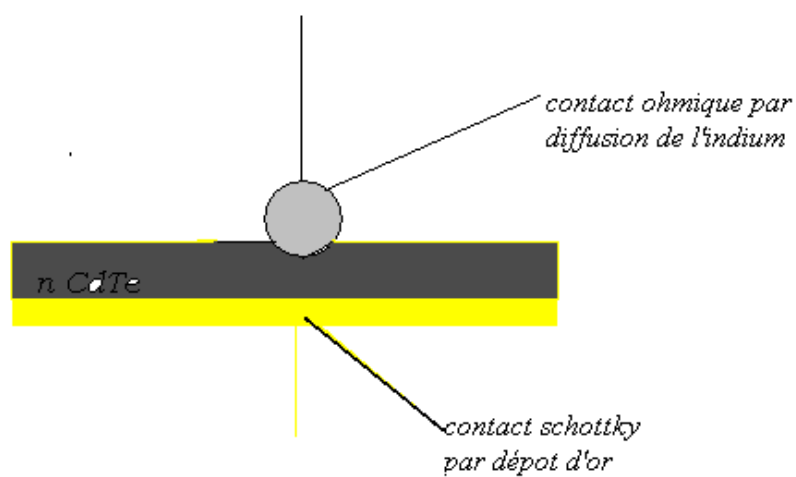


Figure III. 4 : Structure obtenue après le dépôt d'Or

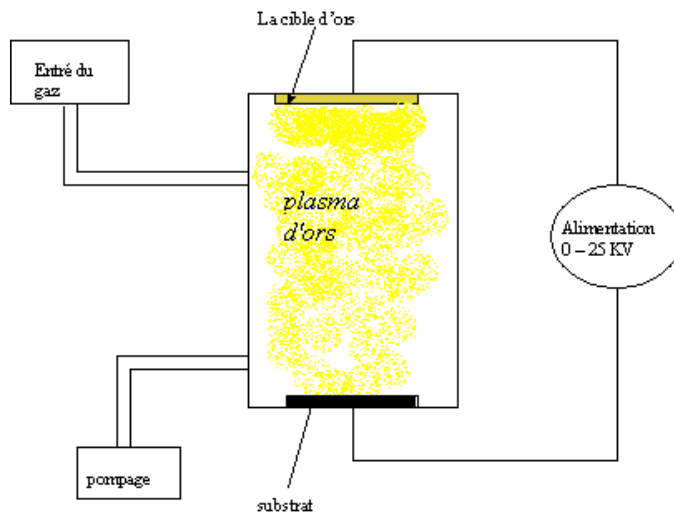


Figure III. 5 : Schémas représetant le dépôt d'Or dans l'évaporateur Edwards Sputter coaterS150B

III. 5. Caractérisation électrique de l'échantillon

III. 5. 1. Mesure de la résistivité

La résistivité est une caractéristique de notre échantillon, qui peut être déduite depuis la courbe expérimentale courant- tension et par la méthode des quatre points dans un seul grain. Les mesures expérimentales ont été effectuées à l'aide d'un "curve tracer 370", qui nous permet d'afficher la courbe courant- tension et de lire ces données point par point

III. 5. 2. Caractérisation du contact Schottky

III.5. 2. 1. Caractéristique courant – tension

D'après le chapitre I la loi de conduction, semi- empirique et valable encore de nos jours, qui se rapproche de celle d'une diode à jonction :

$$I = I_s [\exp(qV/nKT) - 1] \quad (\text{III.4})$$

$$I_s = SA^* T^2 \exp(-q V_d / KT) \quad (\text{III.5})$$

I_s : courant de saturation.

A^* : (constante effective de Richardson) = $4\pi m_e^* e k^2 / h^3$

S : surface de la jonction.

n : facteur d'idéalité, il rend compte de l'écart existant entre le contact idéal (égale à l'unité) et le contact réel ($n > 1$).

Pour déterminer n et V_d du contact, on trace la caractéristique courant – tension du contact Schottky en coordonnées semi-logarithmique ce qui permet d'obtenir le courant de saturation I_s en extrapolant la courbe jusqu'à la tension nulle.

$$V_d = \frac{kT}{e} \ln \left(\frac{A^* T^2 S}{I_s} \right)$$

Puisque $m_e^* = 0.14m_0$ on aura $A^* = 16,82 \cdot 10^4 \text{ A.m}^{-2} \cdot \text{K}^{-2} \cong 17 \text{ A.cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$

Et $S = 78,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$

Le facteur n est calculé à partir de la pente-log :

$$n = \frac{e}{kT} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial \ln I} \right)$$

III. 5. 2. 2. Caractéristique capacité – tension

a) La mesure C (V)

Le C-V mètre utilisé pour les mesures de la capacité est de type KEITHLEY 590. L'utilisation de cet appareil nécessite une programmation avant d'effectuer les mesures, en particulier la forme escalier du signal de polarisation et la fréquence de mesure (qui est 1MHz).

b) Mesure de la concentration du dopage

La mesure de la capacité peut être utilisée pour la mesure de la barrière de potentiel et de la concentration du dopage à partir de la courbe $1/C^2(V)$, si le dopage est homogène le long de

l'échantillon on obtient une droite qui a une pente constante. Pour une surface S, la formule donnant $1/C^2$ est :

$$\frac{S^2}{C^2} = \frac{2}{e_s e N_d} (V + V_d) \quad (\text{III.6})$$

N_d : concentration du dopage.

ϵ_s : ($=10,2\epsilon_0$) permittivité dans CdTe.

V_d : potentiel de diffusion.

$$N_d = \frac{2}{e e_s \left[\frac{\partial (S^2/C^2)}{\partial V} \right]}$$

L'intersection du prolongement avec l'axe des tensions donne la valeur de V_d la hauteur de barrière du contact.

III. 6. Caractérisation électrique du joint de grain

La caractérisation expérimentale de l'échantillon (Figure III.7) consiste à relever les trois principales caractéristiques : courant – tension (I-V), conductance – tension (G – V), capacité – tension (C - V) du joint de grain à différentes températures, utilisant le montage des mesures illustré dans la figure III.6.

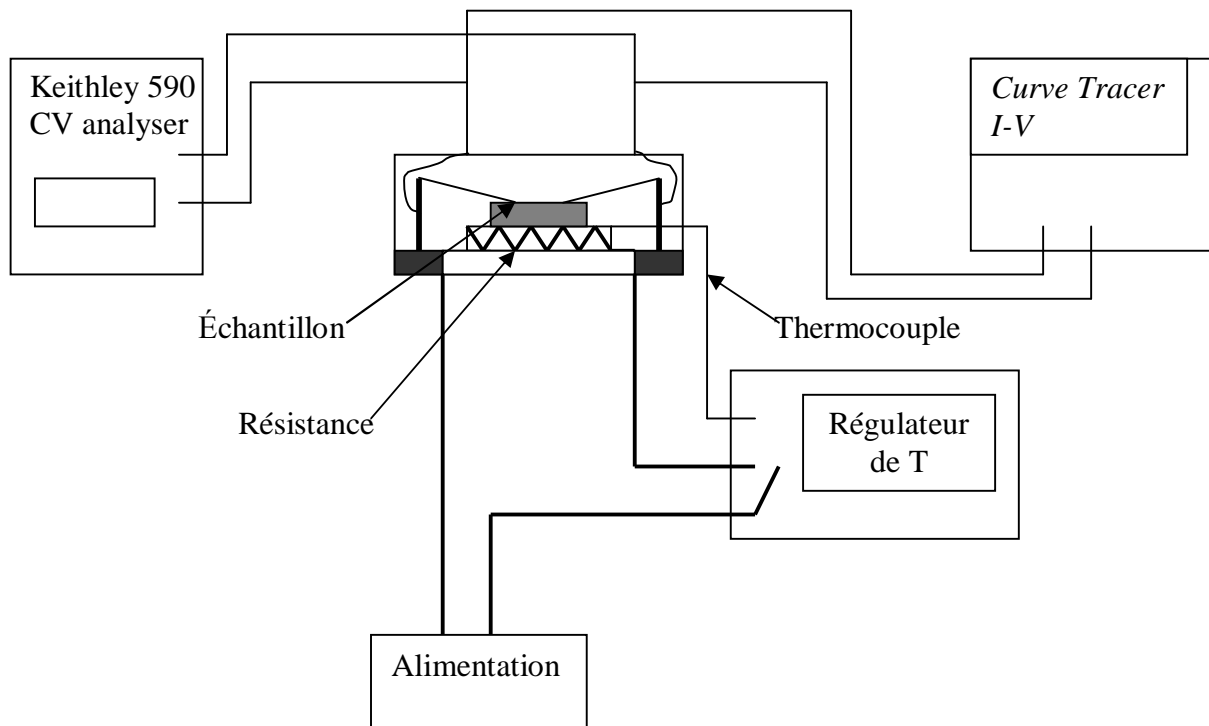


Figure III.6 : Schémas représentant le montage des mesures électriques

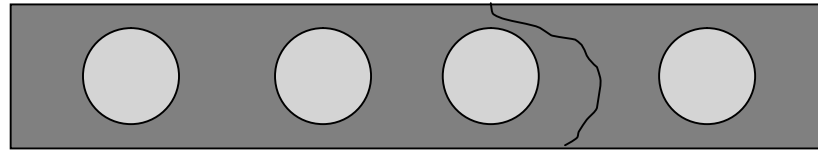


Figure III.7 : Schémas montrant les contacts ohmiques réalisés de part et d'autre du joint de grain

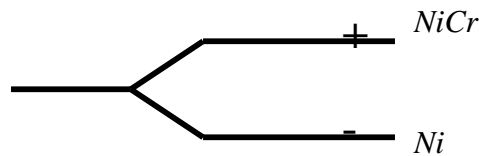


Figure III.8 : Schéma représentant le thermocouple utilisé dans les mesures

III. 6. 1. Détermination de la hauteur de barrière de potentielle due au joint de grain à l'équilibre

Trois techniques différentes peuvent être utilisées pour déterminer la barrière de potentielle au joint de grains :

Première méthode : Pike et Seager [2] ont montré que seulement à haute fréquence qu'on peut décrire la capacité du joint en terme d'une simple capacité plan parallèle aux deux régions de déplétions, mais à polarisation nulle.

$$f_{B0} = \frac{eN_d e \epsilon_0}{8C_0^2} \quad (\text{III.7})$$

Deuxième méthode : Spencer [1] a montré que la mesure de la variation de la capacité du côté de la zone de charge d'espace polarisé en inverse avec la tension

$$\left(\frac{2C_0}{C} - 1 \right)^2 = 1 + \frac{V}{f_{B0}} \quad (\text{III.8})$$

Ou f_{B0} est l'intersection de la courbe $\left(\frac{2C_0}{C}-1\right)^2 = f(V)$ avec l'axe des tensions (Figure III.9), et on peut déduire la densité de dopage au voisinage du joint, depuis la mesure de la capacité la polarisation nulle C_0 .

$$N_d = \frac{8C_0^2 f_{B0}}{e e e_0}$$

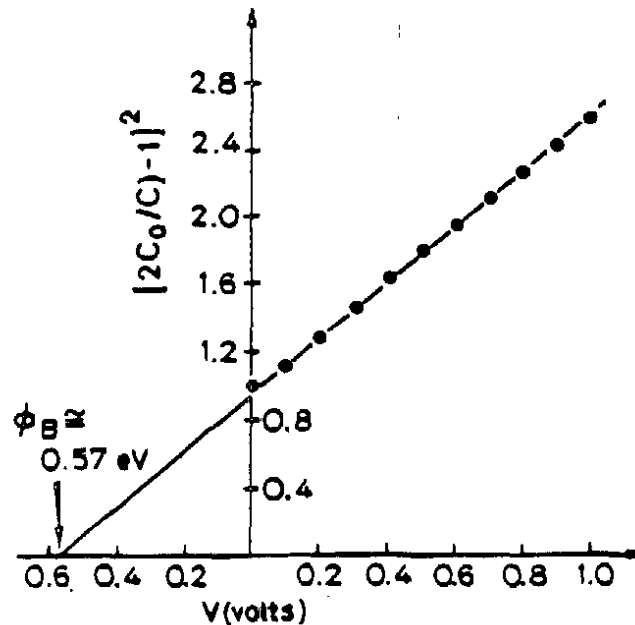


Figure III.9: Méthode proposée pour la détermination de la hauteur de barrière du joint de grain[4]

Troisième méthode : depuis les mesures de la conductance électriques du joint de grain à l'équilibre, à différentes températures, partent de l'équation de la conductance électrique à polarisation nulle, dans le modèle proposé par Seager [3] qui a supposé que l'émission thermoïonique soit le seul mécanisme de transport des porteurs à travers le joint de grains :

$$G_0 = A^* T \left(\frac{e}{k}\right) \exp\left[-(Z + f_{B0})/kT\right] \quad (\text{III.9})$$

$$\ln \frac{G_0}{T} = \ln \left(\frac{e}{k} A^*\right) - \left(\frac{Z + f_{B0}}{kT}\right)$$

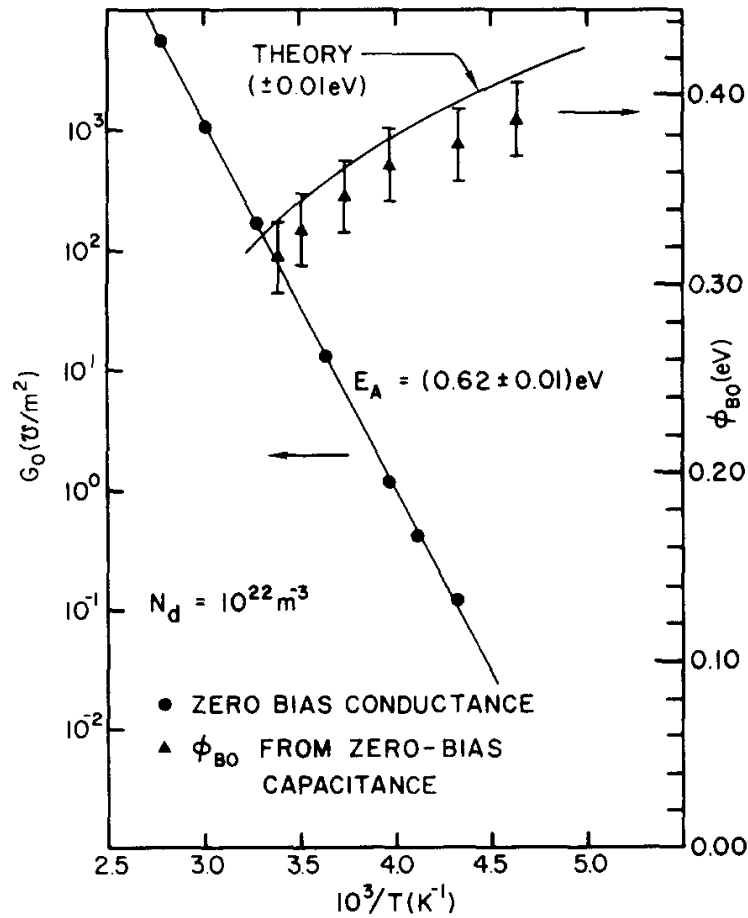


Figure III-10 :Conductance électrique à tension nul et hauteur de barrière en fonction de $1/T$ [2]

Alors depuis la pente de la courbe $\ln G_0/T = f(1000/T)$ (Figure III-10) ; on peut extrais l'énergie d'activation $E_a = (z + f_{B0})$ ou z est la différence entre l'énergie et la bande de conduction et le niveau de Fermi dans le volume du grain $z = E_C - E_{FG} = kT \ln \left(\frac{N_C}{N_d} \right)$ avec $N_C = 7,46 \cdot 10^{14} cm^{-3}$

Et ensuite déduire $f_{B0} = E_a - z$

Mais depuis l'intersection de cette courbe avec $\ln G_0/T$, on peut tirer A^* .

III. 6. 2. Caractérisation du joint de grain à l'équilibre

§ La largeur de la zone de charge d'espace d'un seul coté

$$d_0 = \sqrt{\frac{2e_0 e_r f_{B0}}{e N_d}} \tag{III.10}$$

§ Champ électrique à l'interface

$$E_0 = \frac{2f_{B0}}{d_0} \quad (\text{III.11})$$

§ la charge à l'interface du joint de grain

$$Q_0 = -\sqrt{8eN_d e_r e_0 f_{B0}} \quad (\text{III.12})$$

III. 6. 3. Caractérisation distribution de la densité moyenne des états d'interface du joint de grain dans le gap

Le but de ce travail est la caractérisation des états d'interface dans le joint de grain d'un bicristal, et on a choisi la méthode de déconvolution développé par Seager et Pike [3] ; d'après les trois principales caractéristiques ; courant – tension (I-V), conductance – tension (G – V), capacité – tension (C – V) du joint de grain à différente température ; puis on a déduit la hauteur de la barrière du potentiel électrostatique à l'équilibre f_{B0} (utilisant la première méthode), ainsi que la conductance électrique normale à l'équilibre et par unité de surface du joint G_0 à chaque température, pour pouvoir calculer f_B et $f_B' = \frac{df_B}{dV}$

$$f_B = f_{B0} - kT \ln \left[\frac{eJ}{G_0 kT} \left(1 - \exp \left(-\frac{eV}{kT} \right) \right)^{-1} \right] \quad (\text{III.13})$$

$$\frac{f_B}{e} = \frac{-akT}{eV} + \left(\exp \left(\frac{eV}{kT} \right) - 1 \right)^{-1} \quad (\text{III.14})$$

tout ceci pour pouvoir accéder à la distribution énergétique dans la bande interdite de la densité moyenne des états d'interfaces localisées dans le plan intergranulaire du joint de grain

$$\overline{N_T(E)} = \left(\frac{ee_0 N_d}{2e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot f_B \left[f_B^{-\frac{1}{2}} + (f_B + eV)^{-\frac{1}{2}} \cdot \left(1 + \frac{e}{f_B} \right) \right] \quad (\text{III.15})$$

Résultats et interprétations

IV. 1. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats des analyses effectuées, partant de la caractérisation du matériau ceci englobe le type de conductivité, la résistivité, la concentration du dopage ; puis nous abordons la caractérisation du joint de grains avec les différentes caractéristiques qui traduisent l'activité électrique du joint de grains, enfin nous achevons à la caractérisation la distribution des états d'interfaces dans le gap du CdTe.

IV. 2. Caractérisation de matériau

IV. 2. 1. Type de conductivité

Le type de contact Schottky ou ohmique nous permet de déterminer le type de conductivité du matériau, le contact Indium (Or) CdTe de type n (p) nous donne un contact ohmique tandis que le contact Or (Indium) / CdTe de type n (p) permet d'avoir un contact Schottky ; d'après la figure VI-1 la courbe est parfaitement linéaire ce qui nous permet de valider que le contact Indium CdTe est ohmique. Le contact Or / CdTe montre à polarisation inverse un faible courant de fuite et une barrière de potentiel à polarisation directe c'est un contact Schottky, tous ceci confirme de dire que CdTe de type n.

IV. 2. 2. Mesure de la résistivité

La résistivité a été calculée à partir de la courbe linéaire I(V) de la figure VI-1, dont la pente nous donne une résistance du matériau $R = \Delta V / \Delta I = 574,41 \Omega$, puisque la résistance des contacts est presque négligeable, la résistance à partir de la méthode des quatre points en ligne est exprimé par : $R = \frac{r}{2pd}$ où d (d = 1mm) est la distance entre les contacts, On déduit la résistivité $\rho = 360,91 \Omega \cdot \text{cm}$. On remarque que notre échantillon présente une faible résistivité comparativement aux valeurs que peut atteindre de l'ordre de $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$.

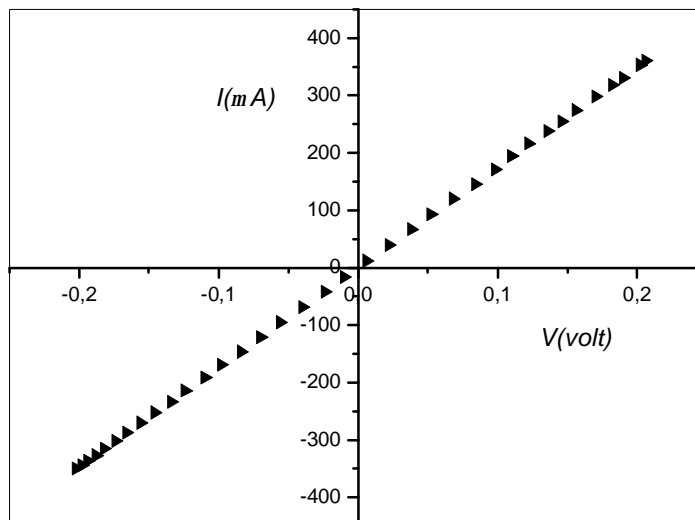


Figure IV-1 : la caractéristique courant – tension du contact ohmique

IV. 2. 3. Concentration du dopage

La concentration du dopage, donné par les donneurs dans notre cas est déterminé à partir de la pente de la courbe $1/C^2$ (V), on la trouvée égale à $N_d = 2,046 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ (figure IV-2).

IV. 2. 4. Barrière de potentiel

La hauteur de barrière est l'un des paramètres essentiels dans la caractérisation d'un contact Schottky. En utilisant la courbe $I(V)$ semi-logarithmique de la figure IV-4, et en supposant la dominance du mécanisme thermoionique, la mesure de cette hauteur A donné une valeur de $V_d = 0,463$ volt.

La hauteur de barrière mesurée par la méthode $C(V)$ possède une valeur très grand (≈ 4.390 volts) ; Cela est lié à l'effet des états de surfaces et à la présence d'une couche de d'oxydes. Les états de surfaces sont dus à la rupture de la périodicité de matériau.

IV. 2. 5. Facteur d'idéalité

Ce facteur traduit la qualité de la diode Schottky, dans le cas idéal il est égal à unité, pour notre échantillon un peu plus élevé $n=2,68$, cette valeur la mauvaise qualité de notre échantillon du à la couche d'oxyde et aux états de surfaces.

Pour la caractéristique courant – tension du contact Schottky on a trouve un courant de saturation $I_s = 0.74 \mu\text{A}$ Figure IV-4

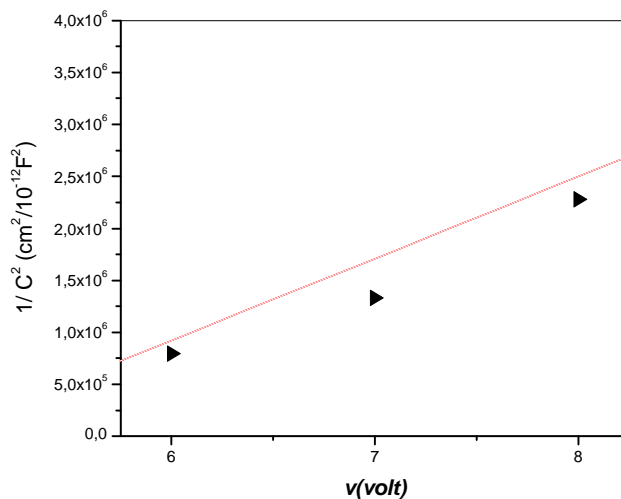


Figure IV-2 : La caractéristique capacité – tension du contact Schottky

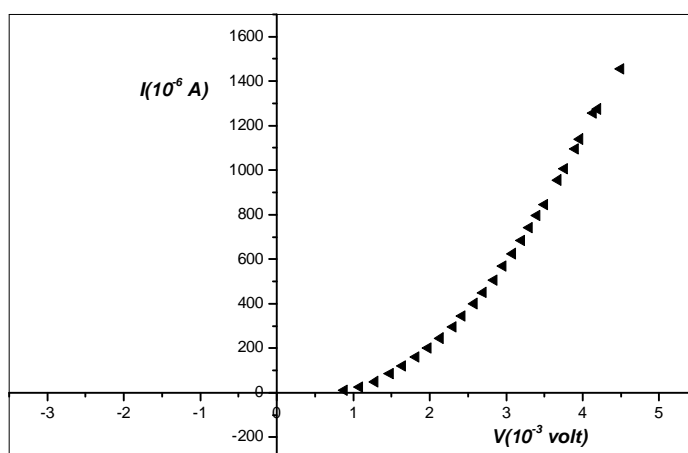


Figure IV-3 : La caractéristique courant – tension du contact Schottky

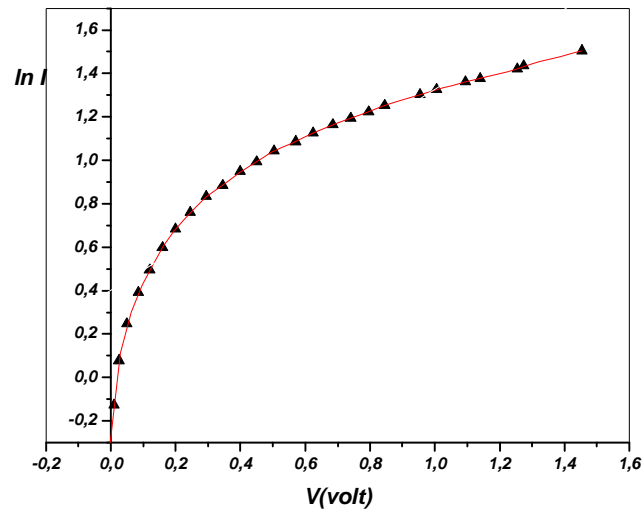


Figure IV-4 : la caractéristique courant – tension semi-log du contact Schottky

IV. 3. Caractérisation électrique du joint de grain

La caractérisation expérimentale de notre échantillon consiste dans un premier temps à relever les trois principales caractéristiques électriques Courant-Tension (I-V), Conductance-Tension (G-V) et Capacité-Tension (C-V) du joint de grains examiné. Ensuite, mesurer la hauteur de la barrière de potentiel électrostatique à l'équilibre f_B ainsi que la conductance électrique normale par unité de surface à l'équilibre G_0 du joint. Enfin, déterminer la distribution énergétique dans la bande interdite de la densité moyenne des états d'interface localisés dans le plan intergranulaire du joint. Pour effectuer ces mesures, un contact ohmique de part et d'autre du joint de grains a été réalisé sur l'échantillon.

IV. 3. 1. Courant électrique à travers le joint de grains

L'allure de la caractéristique électrique courant tension (figure IV-5, 6, 7, 8) d'un joint de grain traduit la présence d'une double région de charge d'espace, où la présence d'une barrière de potentiel au joint de grain qui est identique à une barrière de Schottky par l'exception que le joint de grain est généralement considéré comme deux barrières de Schottky de dos en dos. La caractéristique électrique I-V du joint de grains doit montrer à faible tension un comportement ohmique, puis, plus la tension augmente la caractéristique montre un comportement sub-ohmique ou saturation du à la présence de la barrière de potentiel qui n'est pas très clair dans nos courbes (la hauteur de barrière est très petite par rapport à la tension appliqué), mais à haute tension le comportement est non ohmique dû à l'effondrement de la barrière de potentiel, même allure que celui de la littérature [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8].

La caractéristique courant- tension ne montre pas une symétrie parfaite, ce qui s'explique par la présence d'une différence de densité de dopage sur les deux cotés du joint ainsi que la ségrégation des impuretés ou plus généralement une région non stoechiométrique.

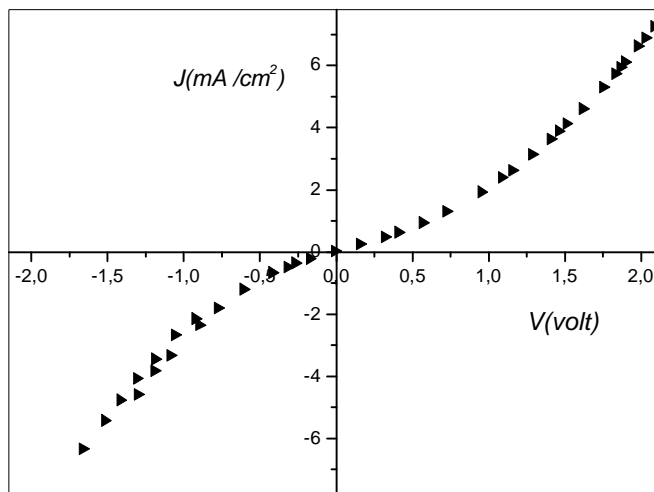


Figure IV-5 : La caractéristique courant –tension du joint de grains à $T = 30^\circ\text{C}$

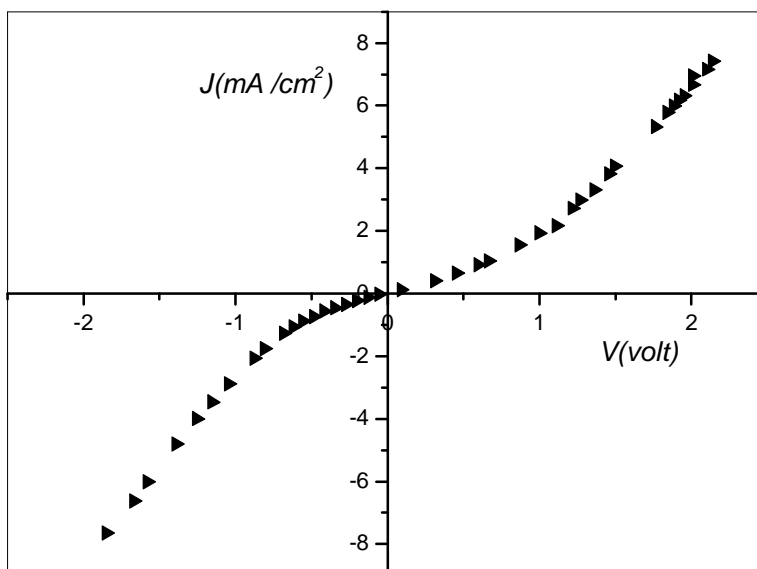


Figure IV-6 : La caractéristique courant –tension du joint de grains à $T = 35^\circ\text{C}$

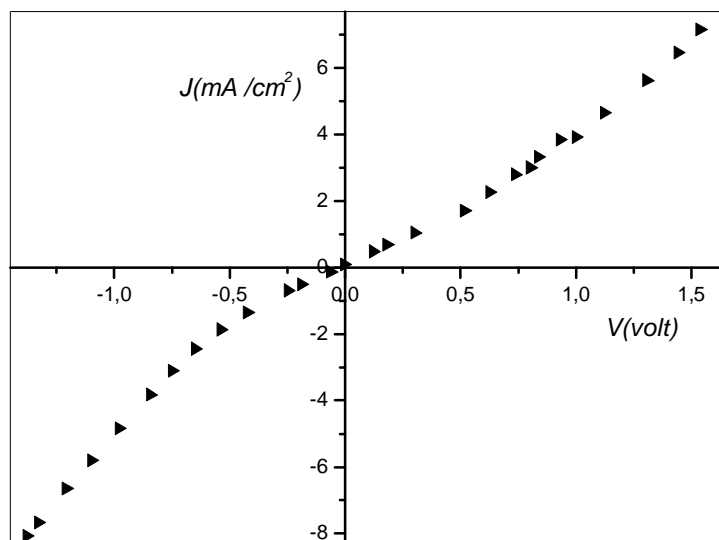


Figure IV-7 : La caractéristique courant –tension du joint de grains à $T = 65^\circ\text{C}$

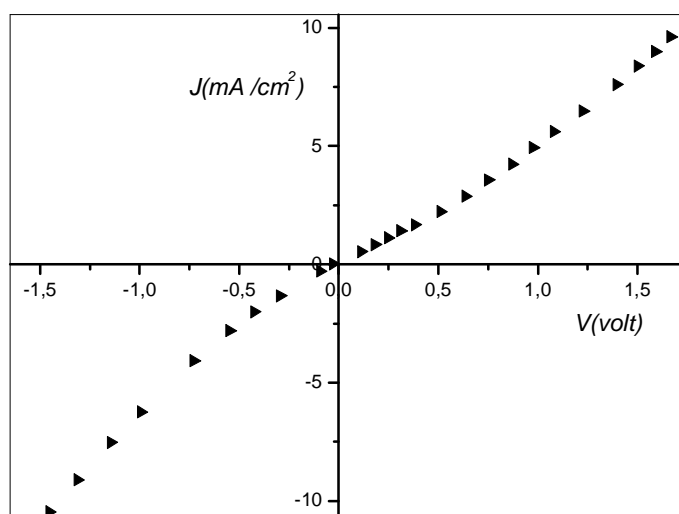


Figure IV-8 : La caractéristique courant –tension du joint de grains à $T = 75^\circ\text{C}$

IV. 3. 2. La caractéristique capacité tension

D'après la théorie (chapitre 2) de la capacité d'un joint de grain à l'équilibre est similaire à celle d'un condensateur plan dont les plateaux seraient disposés aux deux limites de

la zone de charge d'espace $C_0 = \sqrt{\frac{eN_d e_r e_0}{8f_{B0}}}$

Mais si on applique une tension la capacité de joint de grain est une combinaison série de la capacité associée avec les régions de charge d'espace polarisé en directe et d'autre polarisé en inverse ; Où la capacité du côté polarisé en directe est presque constante égale à $2C_0$, cependant la capacité du côté polarisé en inverse évolue avec la tension appliquée [1], puisque la variation de tension de polarisation entraîne une variation de la zone de charge d'espace et par la suite une variation de la charge d'espace développé dans ce côté, pour un f_B fixe : $\Rightarrow C \propto \frac{1}{\sqrt{f_B + eV}}$

Ceci explique la décroissance de la capacité causée par l'augmentation de la tension [2] (figure VI- 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15) [2] ; mais le comportement de la caractéristique conductance tension est l'inverse, puisque la conductance croît avec l'augmentation de la tension [5] (figure VI- 16,17).

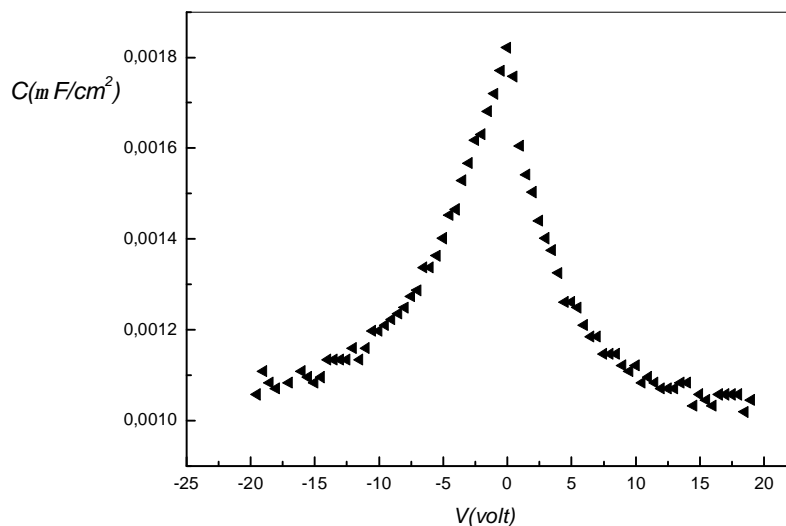


Figure IV- 9 : la caractéristique capacité – tension du joint de grains à $T = 30^\circ\text{C}$

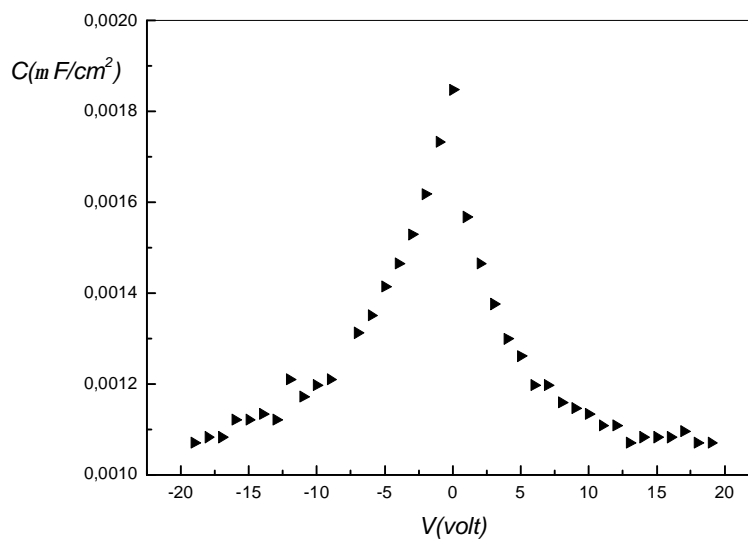


Figure IV- 10 : la caractéristique capacité – tension du joint de grains à $T = 45^\circ C$

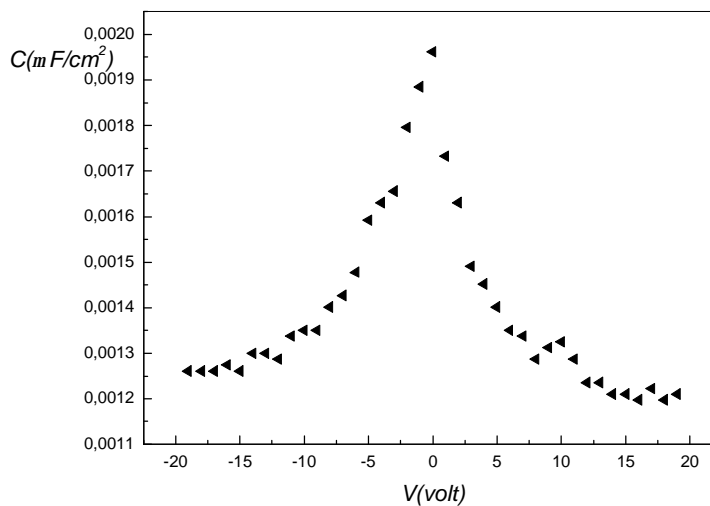


Figure IV- 11 : la caractéristique capacité – tension du joint de grains à $T = 50^\circ C$

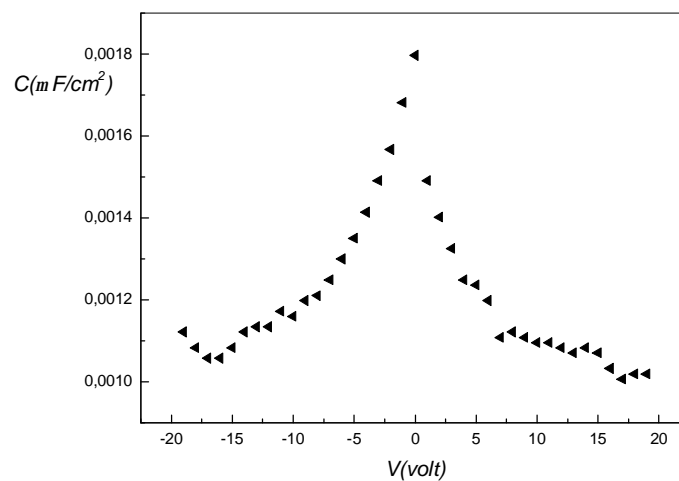


Figure IV- 12 : la caractéristique capacité – tension du joint de grains à $T = 55^\circ C$

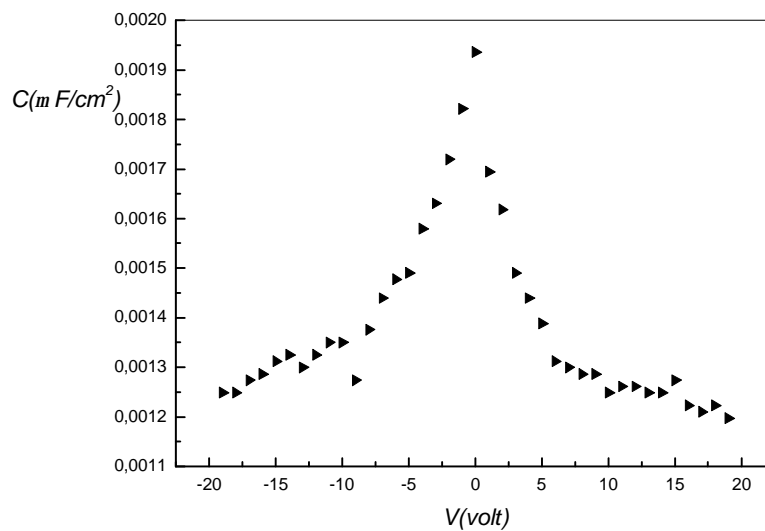


Figure IV- 13 : la caractéristique capacité – tension du joint de grains à $T = 65^\circ C$

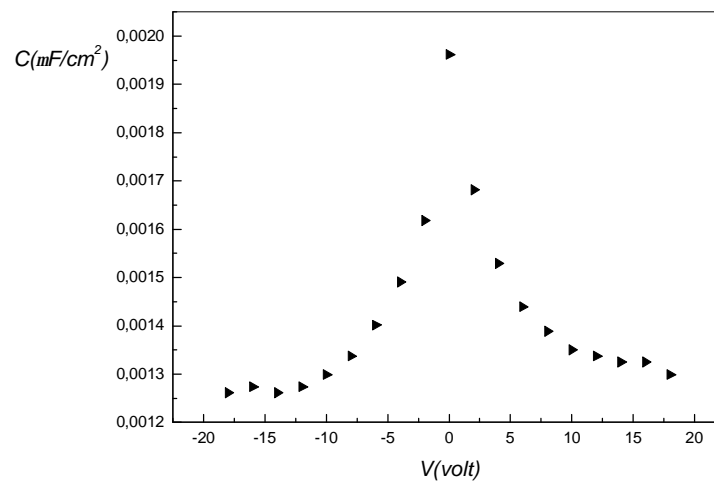


Figure IV- 14 : la caractéristique capacité – tension du joint de grains à $T = 75^\circ C$

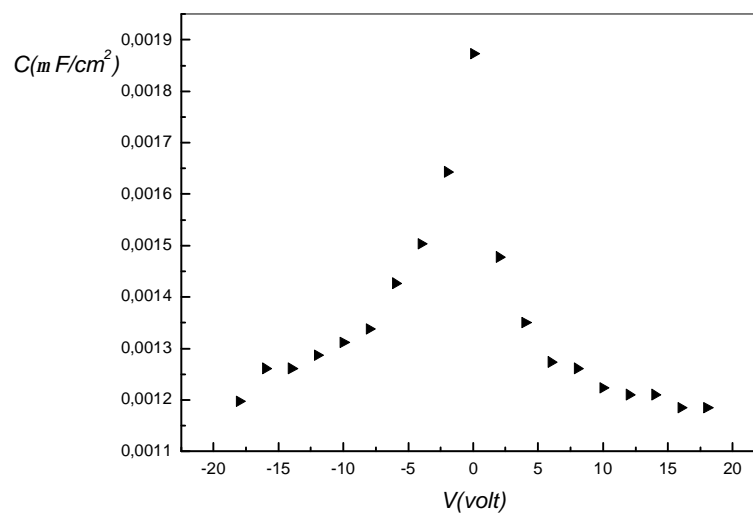


Figure IV- 15 : la caractéristique capacité – tension du joint de grains à $T = 80^\circ C$

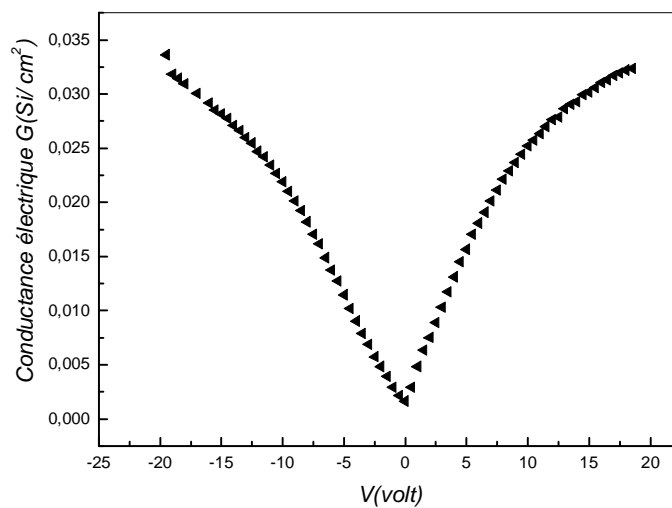


Figure VI- 16 : la caractéristique conductance – tension du joint de grains à $T = 30^{\circ}\text{C}$

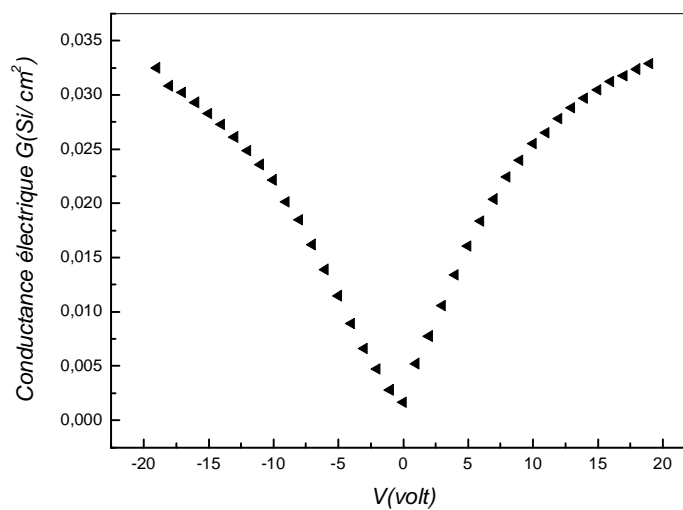


Figure VI- 17 : la caractéristique conductance – tension du joint de grains à $T = 35^{\circ}\text{C}$

IV. 4. Détermination de la hauteur de barrière de potentielle due au joint de grain à l'équilibre

La formation de cette barrière est due à l'écoulement de charge jusqu'à que le niveau de Fermi dans les grains et le joint de grain s'équilibre. Cette charge transférée cause la formation une zone de charge d'espace dans les deux cotés du joint de grain pour conserver la neutralité des charges et la courbure des bandes dans ces régions. Pour déterminer cette hauteur de barrière à l'équilibre on a considéré trois méthodes :

IV. 4. 1. Première méthode

Depuis la mesure de la capacité à polarisation nulle et à haute fréquence et à $T=30^{\circ}\text{C}$

$$f_B = 0,1115 \text{ eV}$$

IV. 4. 2. Deuxième méthode

Cette méthode [1] consiste a mesuré la variation de la capacité du coté polarisé en inverse en fonction de la tension (figure IV- 18, 19, 20), mais cette méthode n'a pas été efficace puisqu'elle nous a donné des valeurs exagérées de f_{B0} de l'ordre de $1,7 - 2 \text{ eV}$, ceci est peut être du a application des hautes tensions par rapport à la hauteur de barrière [4]. Ce qui nous a empêché de calculer la densité de dopage N_d au voisinage du joint de grain.

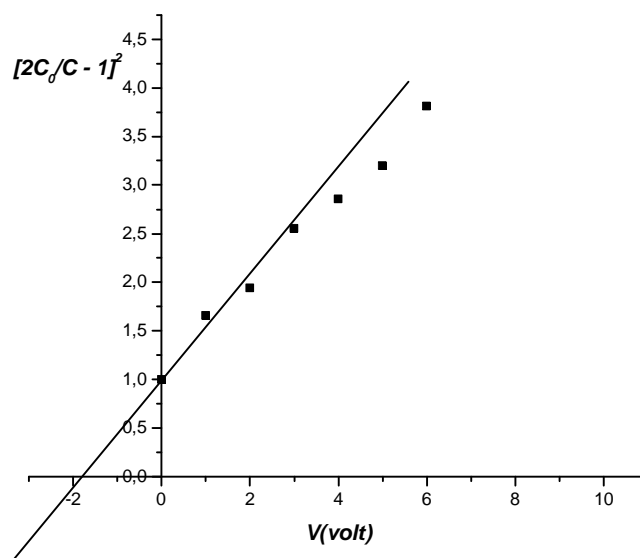


Figure IV- 18 : variation de coté gauche de l'équation (III.8) avec la tension appliquée à $T= 65^{\circ}\text{C}$

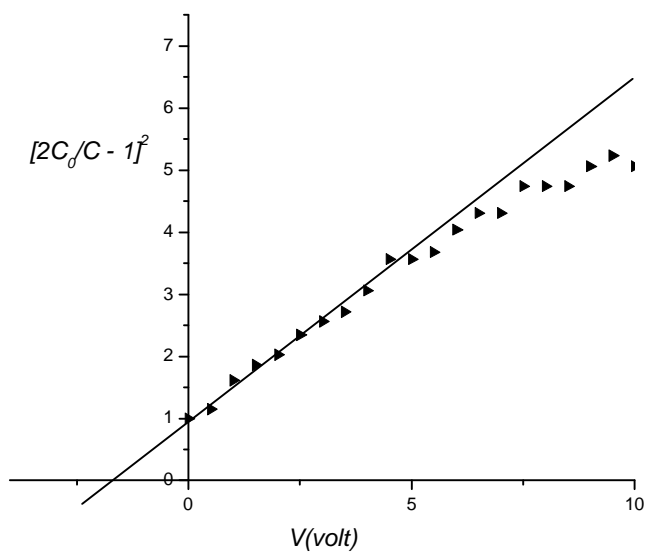


Figure VI- 19 : variation du coté gauche de l'équation (III.8) avec la tension appliquée à $T= 30^\circ\text{C}$

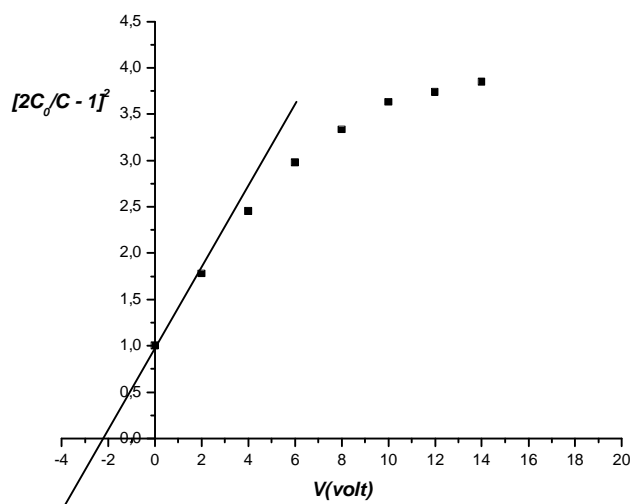


Figure IV- 20 : variation de coté gauche de l'équation (III.8) avec la tension appliquée à $T= 75^\circ\text{C}$

IV. 4. 3. Troisième méthode

Depuis la pente de la courbe de la figure IV- 21 on a pu calculer $E_a = (z + f_{B0}) = 0,207 \text{ eV}$ où

$$z = kT \ln \left(\frac{N_c}{N_d} \right) = 0,0935 \text{ eV pour } N_d = 2,046 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}.$$

$$f_{B0} = E_a - z = 0,1135 \text{ eV}$$

qui est presque égale à f_B ($T=30^\circ\text{C}$) = 0,1115 eV

Depuis l'intersection de cette courbe avec l'axe $\ln G_0/T$, $A_{\text{mesuré}}^* = 0,124 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2 \text{K}^2$.

$A_{\text{mesuré}}^* < A_{\text{calculé}}^*$ (=17 $\text{A.cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$). Ceci est dû au désordre dans la région du joint ce qui réduit la mobilité des porteurs [4].

IV. 5. Caractérisation du joint de grain à l'équilibre

§ La largeur de la zone de charge d'espace d'un seul coté

$$d_0 = \sqrt{\frac{2e_0 e_r f_{B0}}{e N_d}} = 2,5 \mu\text{m}$$

§ Champ électrique à l'interface

$$E_0 = \frac{2f_{B0}}{d_0} = 0,0909 \cdot 10^6 \text{ V/m}$$

§ la charge à l'interface du joint de grain

$$Q_0 = -\sqrt{8e N_d e_r e_0 f_{B0}} = 16,39 \cdot 10^{-6} \text{ C/m}^2$$

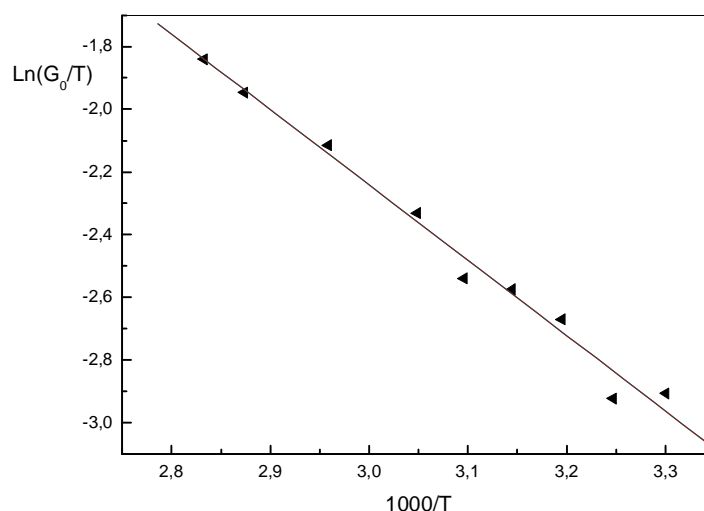


Figure IV- 21 : La variation de la caractéristique $\ln G_0/T$ en fonction de l'inverse de T

IV. 6. Effet de température sur la conductivité électrique intergranulaire

La caractéristique électrique courant tension du joint semble avoir perdu un tout petit peu de sa forme. Ceci annonce donc l'apparition de l'effet ohmique généralement observé lorsqu'un joint de grains commence à devenir électriquement inactif. Lorsque la température augmente l'effet résistif est à peine sentie. Conjointement, la densité de courant mesurée à une tension de polarisation constante devient de plus en plus fort, pour les valeurs de températures élevées, ce qui est illustré par la Figure IV- 22, alors un comportement typiquement ohmique de la caractéristique I-V commence à s'installer. Tout ceci explique que l'activité électrique du joint de grains, diminue autrement dit l'opposition à la circulation du courant des porteurs majoritaires (électrons) diminue petit à petit avec la température ceci est du à la diminution de la barrière de potentiel ce qui est traduit par l'allure de la courbe de la figure IV- 24. Les caractéristiques électriques conductance tension relevées du joint de grains à chaque température, confirment l'évolution des caractéristiques électriques courant tension.

Les sens de variation de la conductance avec la tension de polarisation appliquée restent pratiquement les mêmes Figure IV- 23, mais sa valeur à zéro volt (G_0) croît au fur et à mesure que la température augmente IV- 25.

Les deux grandeurs électriques G_0 , f_{B0} , son considéré parmi les moyens les plus fiables

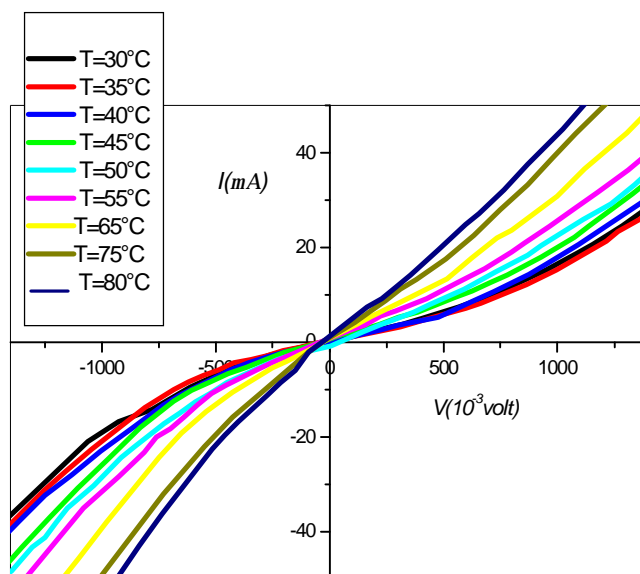


Figure IV- 22 : L'évolution de la caractéristique courant – tension en fonction de la température du recuit

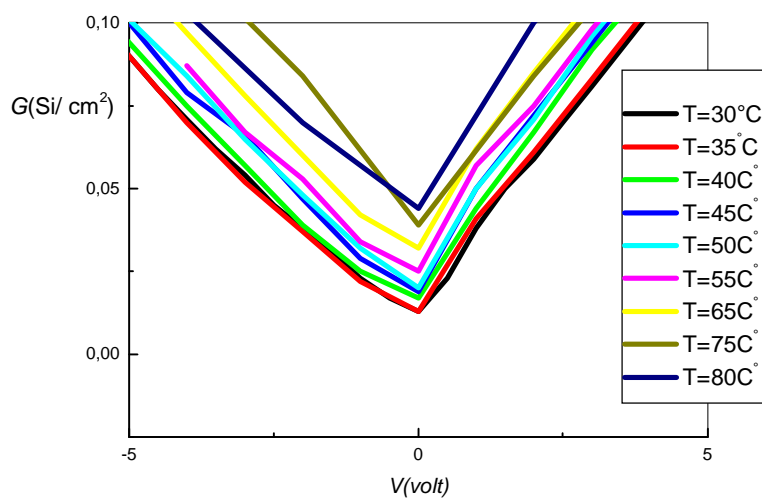


Figure IV- 23 : L'évolution de la caractéristique conductance – tension en fonction de la température du recuit

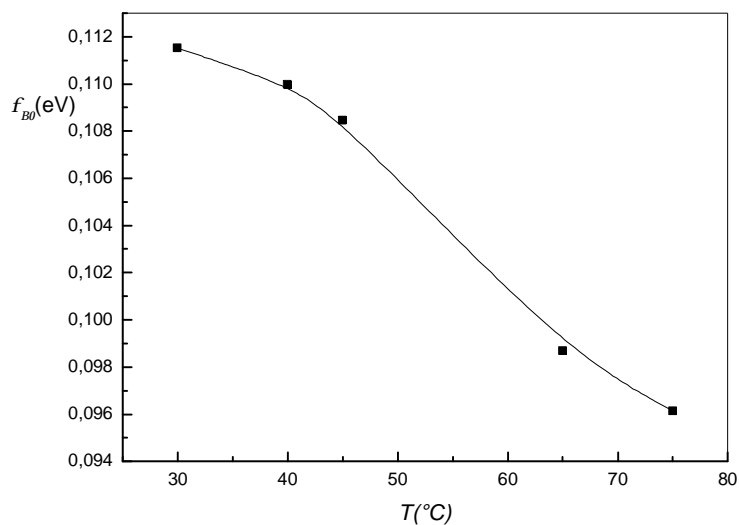


Figure IV- 24 : L'évolution de la hauteur barrière de potentiel du joint de grain à l'équilibre en fonction de la température du recuit

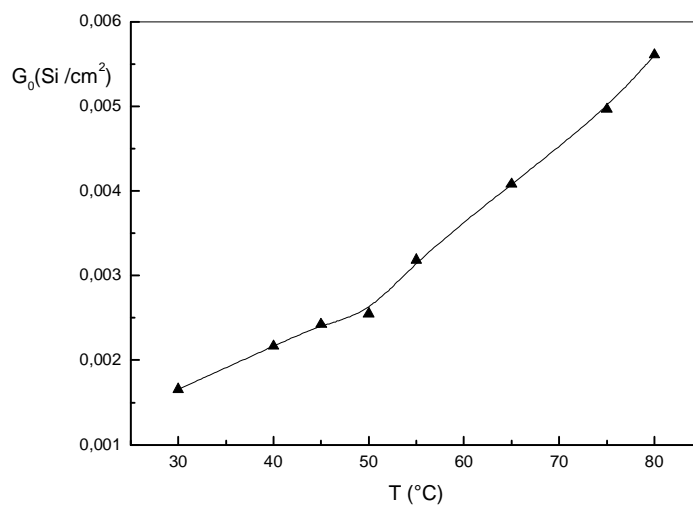


Figure IV- 25 : L'évolution de la conductance électrique normale du joint de grain à l'équilibre en fonction de la température du recuit.

Pour préciser le degré d'activité électrique du joint de grain, quand la température augmente la valeur de G_0 croît, mais la valeur de f_{B0} diminue ce qui confirme l'allure des courbes de courant tension, autrement dit à haute température le joint de grain devient conducteur.

IV. 7. Distribution de la densité moyenne des états d'interface du joint de grain dans le gap

En utilisant la méthode de déconvolution des caractéristiques électriques courant tension proposée par Seager et Pike [3], on a pu déterminer la densité moyenne des états d'interfaces localisées dans le plan intergranulaire du joint à différentes températures ; la figure IV- 26 montre que la distribution des états d'interfaces conserve presque la même forme pour les différentes températures [5]. Lorsque la température du recuit augmente la densité moyenne maximale des états d'interfaces N_{\max} augmente aussi, conjointement, le niveau d'énergie E_{\max} , qui repère la position énergétique de la densité N_{\max} se déplace vers le début du gap ; son déplacement entraîne automatiquement celle de toute la distribution N_T .

La forme décroissante de la courbe N_T est due à l'effondrement de la barrière de potentiel ce qui provoque l'augmentation du courant émis thermoioniquement. L'intersection entre les courbes N_T est provoquée par les fluctuations de température pendant les mesures. L'évolution de N_T présente une grande similitude avec celle de f_{B0} , G_0 puisque toutes les grandeurs varient avec la température du recuit suivant la même logique.

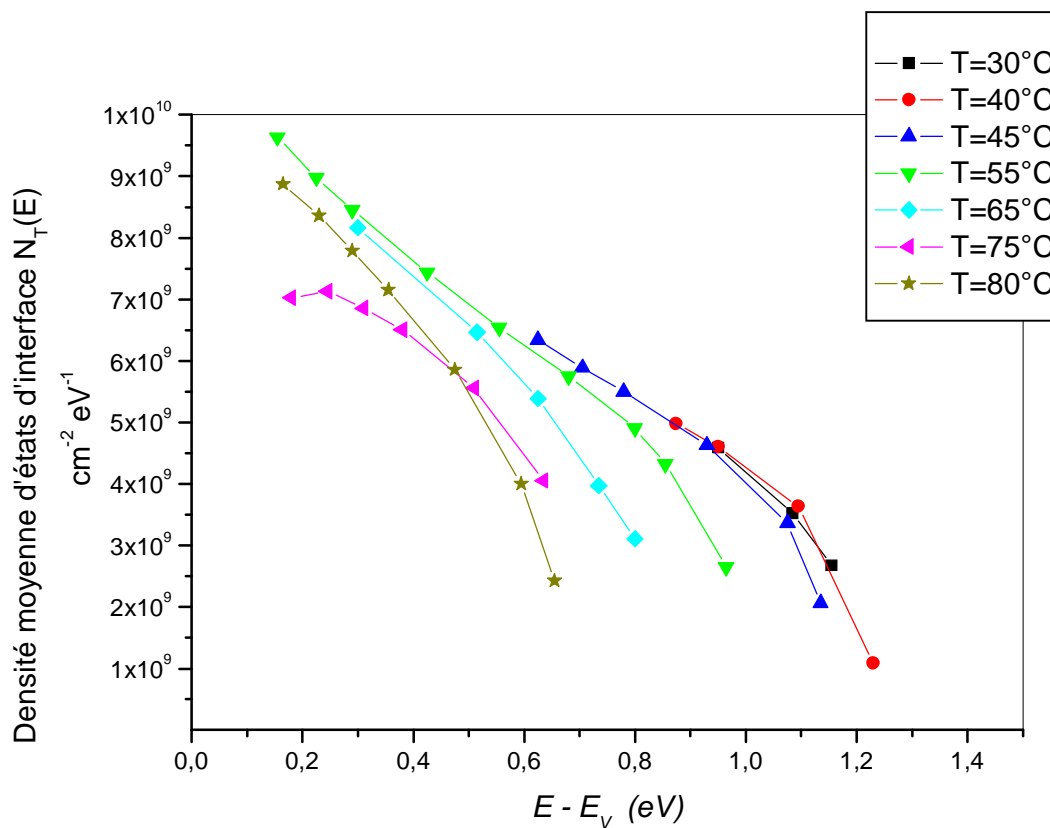


Figure IV- 26 : L'évolution de la distribution énergétique dans la bande interdite de la densité moyenne des états d'interfaces localisées au joint de grain en fonction de la température du recuit.

Conclusion générale

Ce travail a comme but la caractérisation des états d'interfaces des joints de grains dans le CdTe, Pour réaliser ce but, nous avons commencé notre travail par une recherche bibliographique approfondi sur les propriétés générales de CdTe et les différents types de défauts dans ce matériau puis les joint de grain et leurs propriétés électriques.

Au début de notre travail expérimental il fallut surmonter l'obstacle du contacte ohmique. Mais la mise en point d'une méthode expérimentale pour la diffusion des boules d'indium sous vide primaire à l'intérieur de l'évaporateur « E 306 », dans le quel nous avons adapté un system de chauffage, nous a permis d'avoir des contacts parfaitement ohmiques grâce à la préparation adéquate des échantillons.

Depuis la caractéristique électrique courant tension du contact ohmique Indium-CdTe(n) (dans un seul grain) on a pu estimer la valeur de la résistivité $\rho = 360,91 \Omega \cdot \text{cm}$. La caractéristique capacité tension du contact Schottky nous a permet de mesurer le niveau de dopage de notre échantillon $N_d = 2,046 \cdot 10^{13} \text{cm}^{-3}$.

Les mesure des caractéristiques capacité-tension et conductance-tension du joint de grains à différentes températures, nous a permet de d'évalué les différentes caractéristiques d'équilibre du joint de grain tel que : La hauteur de barrière de potentielle $f_{B0} = 0,114 \text{ eV}$, la largeur de la zone de charge d'espace d'un seul coté $d_0 = 2,5 \mu\text{m}$, le champ électrique à l'interface $E_0 = 0,0909 \cdot 10^6 \text{ V/m}$, et la charge à l'interface du joint de grain $Q_0 = 16,39 \cdot 10^{-6} \text{ C/m}^2$.

A cause de l'augmentation de la température la caractéristique courant-tension du joint montre l'apparition de l'effet ohmique généralement observé lorsqu'un joint de grains commence à devenir électriquement inactif ceci est dû à l'abaissement de la hauteur de barrière de potentielle f_{B0} et l'amélioration de la conductance électrique normale au joint.

En utilisant la méthode de déconvolution des caractéristiques électriques courant tension, et les deux grandeurs électriques G_0 , f_{B0} , mesuré à chaque température on a pu déterminer la densité moyenne des états d'interfaces localisés dans le plan intergranulaire du joint à sept températures. La forme décroissante de la courbe \bar{N}_T est du à l'effondrement de la barrière de potentiel ce qui provoque l'augmentation du courant émis thermoioniquement. Lorsque la température du recuit augmente la densité moyenne maximale des états d'interfaces N_{\max} augmente aussi, simultanément, le niveau d'énergie E_{\max} se déplace vers le début du gap.

Références

Introduction

- [1]- NREL Website, http://www.nrel.gov/clean_energy/future.html.
- [2]- X.L. Saldana, C. Vasquez-Lopez, A. Zehe, H. Navarro, R. Triboulet, Appl. Phys. Lett. 39, 433 (1981).
- [3]- G. Landwehr, A. Waag, K. Hoffmann, R.N. Bicknell-Tassius, Proc. SPIE 1362, 382 (1991).
- [4]- R.R. Galazka, J. Cryst. Growth 72, 364 (1985).

Chapitre I

- [1]- Zeroual Soraya “Dispersion des nanocristaux des semiconducteurs ZnS et CdTe dans la matrice cristalline KBr et étude de leurs propriétés optiques” thèse de magister, Universités de Constantine (2000).
- [2]- P. Kiréev “la physique des semiconducteurs” édition Mir, Moscou (1975).
- [3]- A.S. Povarenykh “ Cristal Chemical classification of materials” ed londo, New York (1972).
- [4]- Philippe Riblet Thèse de Doctorat de l’Université Louis Pasteur, Strasbourg (1995).
- [5]- C. Kittel “ Physique de l’état solide” 5^{eme} édition Dunod, (1983).
- [6]- K. Zanio, Semiconductors and semimetal, vol.13, CdTe Academic press, (1978).
- [7]- A. J. Srauss, Rev. Phys.Appl. 167, (1977).
- [8]- M. Inoue, I. Teramoto and Takayanagi, J. Applied Physics. Vol. 33, N°8, 2578, (1962).
- [9]- J. C. Phylis Bonds and bands in semiconductors, Academic Press, New York (1973).
- [10]- E. L. Hall and J. B. Vandersande, J. Am. Cerma. Soc 61 , 417, (1978).
- [11]- E.Y. Gutmanas, N. Travitzky, U. Plitt and P. Haasen, Scripta Metall, 13, 293 ,(1979).
- [12]- D. Imhoff, F. Gelsdoref, B. Pellissier and J. Castaing, Phys.Stat. sol.(a)90, p;537-547,(1985).
- [13]- M.Aven and J. S. Prener, Physics and Chemistry of II-VI compounds Nord Holland (1967).

-
- [14]- D. Denobel, *Phylips Res.Rep*, 14, (1959).
- [15]- F. A. Sellim, V. Swaminathan, F. A. Kroger, *Physic. Stat. Sol*, A29, 465, (1975).
- [16]- Brigitte Sieber, *Thèse de Docteur Es-Sciences Physiques*, (1985).
- [17]- H. Harthmann, R. Mach and B.Sell, in *Current Topics in material Science*, vol 9, Ed. E. Kaldis North Holland, (1982).
- [18]- Angelo Scotty Gilmore *Thèse de Docteur Es-Sciences* , *Ecole Des Mines Colorado*, (2000).
- [19]- J. Gautron and P. Lemasson, *J. of Cristal growth*, 59, 332 ,(1982).
- [20]- B. R. Nag, "Electron Transport in compound semiconductors" *Spriger series in Solid State Sciences* 11, (1980).
- [21]- Gross, E. F. Grigorouich, G. M. Pozdynyakou, I. V. Sredin, V. G. Suslina, *Physic. Stat. Sol.*, 12, 2352, (1971).
- [22]- H. Hartmann, R. Mach and B. Sec « *In current Topics in Material Science: 9* » Ed-E. KALDIS. North Holland, p-30, (1982).
- [23]- Kamel Guergouri, *Thèse de Doctorat de l'Université Paris 6*, (1987).
- [24]- E. Y. Gutmanas, N. Travitzky, U. Plitt and P. Haasen, *Scripta Metall.* 13, p293-302, (1979).
- [25]- Moulhem Scherazed *thèse de magister* , *Universités de Constantine* (2002).
- [26]-J. Levy « *Surface et interfaces en métallurgie* » Eds. G Martin et al, *Trans. Tech. Pub.*17, (1975).
- [27]- R.W. Baluffi« *Interfacial Segregation* “ Eds W.C. Johnson et J. M. Blakely, *Amarican Society For Metals*, 193, (1977).
- [28]- M. Biscondi « *Surface et interfaces en métallurgie* » Eds. G Martin et al , *Trans. Tech. Pub.* 149,(1975).
- [29]-V. Vitek, A. P.Sutton, D. A. Smith, and A.R.Pond in “*Grain Boudary Stucture And Kinetics* “ Eds R.W. Balluffi, *Amarican Society For Metals, Metals Park, Ohio* ,115, (1980).
- [30]-S. Nichols « *Polyhedral Structure and Solute Segregation in Computed Grain Boundaries* Hull, HU67RX, USA, (1981).
- [31]- C. Chaussin, G .Hilly « *Alliages Metaliques* » Tome 1, *Bordon*, 84, (1976).
- [32]- A.P. Sutton, R.Ballufi “ *Interface in Cristalline Materials*”, *Oxford Science Publication*, Oxford, 70, (1996).
- [33]-H. A. Bethe., *Report 43 – 12, Mit Radiation Laboratory*, (1849).
-

-
- [34]- Benhacine Hamdani, Thèse de Magister, (1994).
- [35]- J. Bardeen, Phys. Rev., 71, 717, (1947).
- [36]- N. F. Mott, Pro. Cambridge Phil. Soc., 34, 568, (1938).
- [37]- W. Schottky, Z. Phys., 113, 367, (1939).
- [38]- V. L. Redeout, Thin Solid Films, 48, 261-291, (1978).
- [39]- N. Krsmanovic et al, Phys. Rev. B, 62 (24), 16279, (2000).
- [40]-P. Emanuelsson, P. Omling, B. K. Meyer, M. Wienecke, and M. Schenk, Phys.Rev. B, 47, 15578 , (1993).
- [41]- Cs. Szeles, Y. Y. Shan, K. G. Lynn, A. R. Moodenbaugh, and E. E. Eissler, Phys. Rev. B, 55, 6945, (1997).
- [42]- M. A. Berding, “Native defects in CdTe”, Phys. Rev. B, 60, (12), 8943 , (1999).
- [43]- F. A. Abulfotuh, A. Balcioglu, T. Wangensteen, H. R. Moutinho, F. Hassoon, A. Al-Douri, A. Alnajjar, and L. L. Kazmerski, 26th IEEE PVSC, pp. 451, (Anaheim, CA, 1997).
- [44]- A. Castaldini, A. Cavallini, and B Fraboni, J. Appl. Phys. 83 (4), 2121, (1998).
- [45]- M. Wienecke, H. Berger and M. Schenk, “Native point defects in CdTe and its stability region”, Mat. Sci and Eng., B16, 219-222, (1993).
- [46]- P. Moravec et al. “Deep levels in semi-insulating CdTe”, Mat. Sci and Eng., B16, 223-227, (1993).
- [47]- P. Hoschl, R. Grill, J. Franc, P. Moravec and E. Belas, “Native defect equilibrium in semi-insulating CdTe(Cl)”, Mat. Sci and Eng., B16, 215- 218, (1993).
- [48]-S. –H. Wei, S. B. Zhang, A. Zunger, J. Appl. Phys., 87 (3), 1304, (2000).
- [49]- J. P. Laurenti, G. Bastide, M. Rouzeyre, R. Triboulet, Solid State Commun., 67, 1127,(1988).
- [50]- J. P. Chamonal, E. Molva, J. L. Pautrat, Solid State Commun., 43, 801, (1982).
- [51]-B. Biglari, M. Samimi, M. Hage-Ali, J. M. Koebel and P. Siffert, Nucl. Instrum.Methods A, 283, 249, (1989).
- [52]- R.F.Kydd, F.J.Bryant, Phys. Stat. Sol. A, 23, K29, (1974).
- [53]-P. M. Fochuk, O. E. Panchuk, V. I. Kochergan, and L. A. Yatsunik, InorganicMaterials, 32 (11), 1187-1189, (1996).
- [54]-P. Hoschl, P. Polivka, V. Prosser, M. Vanecek, Rev. Phys. Appl., 12, 229, (1977).
- [55]- N. V. Agrinskaya and O. A. Matveev, Sov. Phys. Semicond., 21, 333, (1987).

Chapitre II

- [1]- W. E. Taylor, N. H. Odell, H. Y. Fan Phys. Rev. 88, 867, (1952).
- [2]- J.Y.W. Seto, J.App.Phy.46, 12, (1975).
- [3]- T. I. Kamins, J.App. Phy.42,11,(1971).
- [4]- A. L. Fripp, J. App.Phy.46, 3, (1975).
- [5]- M. E. Cower.T.O.Sedgwick.J.Electro.Soc.119, (1972).
- [6]- C. H. Seager, T. Castner, J.App. Phys. 49, 3879, (1978).
- [7]- C. H. Seager, G. E. Pike, J. App. Phys. 3414, 50, (1979).
- [8]- N. C. C. Lu, L. Gersberg, C.Y.Lu IEEEED 30(2) (1983).
- [9]- C. M. Wu, E. S.Yang, App. Phys. Let. 40, 1, (1982).
- [10]- C. M. Soukoulis, M. H. Cohen, E.N. Economon, Phys. Rev. Lett. 53, 616, (1984).
- [11]- J. Werner, Inst.Phy. Conf. 63,104, (1989).
- [12]- D. P Divicenzo, O.L Alerhand, M Schluter, W. J. Wilkins, Phys. Rev. Lett. 56, 1925, (1986).
- [13]- A. Mauger,J.C Bourgoïn, G. Allan, M. Lannoo, M. Bourret, L. Billard, Phys. Rev. B. 35,1267,(1987).
- [14]- M. Kohyma, R. Yamamoto, Y. Ebata, M. Kinoshita, J. Phys. C: Physic. Stat. Sol, 21, 3205, (1988).
- [15]- A. T. Paxton, A. P. Sutton, Acta Metall. 37, 1693, (1989).
- [16]- K. Masuda-Jindo in: “polycrystalline semiconductors; grain boundaries and interfaces “: J. H Moller, H. P Strunk, J.H. Werner Ed: Berlin: Springer Verlag. (1989).
- [17]- G Landwehr, E Bagert, S Ushida .solid state electronic. 28, 171, (1985).
- [18]- J. D Levine, Crist. Rev. Solid state Sci. 5, 597, (1975).
- [19]- P. R. Emtage, J. Appl. Phys. 48, 4372, (1977).
- [20]- H. G.Mataré, J. Appl. Phys. 10, 56, (1984).
- [21]- Mohamed Saleh Aida, Thèse de Magister, (1982).
- [22]- C. H. Seager, G. E. Pike, App. Phys. Lett . 35, 709, (1979).
- [23]- M.G. Spencer, J. William, D.K. Wagner, J.Appl. Phys. 54, 3, (1983).

Chapitre III et IV

- [1]- M.G. Spencer, J. William, D.K. Wagner, J.Appl. Phys. 54, 3, (1983).
- [2]- C. H. Seager, G. E. Pike, App. Phys. Lett . 35, 709, (1979).
- [3]- C. H. Seager, G. E. Pike, J. App. Phys. 3414, 50, (1979).
- [4]- P.Thomas, Jr.Thorpe, R. H. Bube, J. Appl. Phys. 60, 10, (1986).
- [5]-A.Barhdadi, H. Amzil, J.C. Muller, Rev. Energ. Ren. 3, 71-83, (2000).
- [6]-C.R.M. Grovenor, J. Phys. C: Physic. Stat. Sol, 18, 4079-4119, (1985).
- [7]- Mohamed Saleh Aida, Thèse de Magister, (1982).
- [8]- C. H. Seager, T. Castner, J.App. Phys. 49, 3879, (1978).

ملخص

الخواص الالكترونية للمواد انصاف النواقل تتاثر كثيرا بوجود الشوائب المختلفة و العيوب البلورية، و تمثل فواصل الحبيبات قسما من العيوب البلورية الممتدة ، ذات التأثير الشديد على مردودية المركبات الالكترونية نظرا لتسببها في ظهور حاجز كموني مرتفع يعيق نقل حاملات الشحن الاقلية و الاغلبية.

العمل الرئيسي المنجز في هذه الرسالة يتمثل في تشخيص الحالات الطاقوية التي تظهر في الحزمة الممنوعة لنصف الناقل CdTe. بسبب فاصل الحبيبتين وذلك بقياس ميزات الكهربائية الثلاثة لفاصل الحبيبات : الميزة تيار – توتر، الميزة ناقلية – توتر و الميزة سعة – توتر و الثلاثة في درجات حرارية مختلفة.

من جهة شكل الميزة تيار – توتر لفاصل الحبيبات يترجم جيدا وجود حاجز كموني مماثل لحاجز كمون مضاعف لشوتكي . تغيرات هذه الميزة بدلالة درجة الحرارة تظهر تقويم تدريجي للميزة . أي أن فاصل الحبيبتين يشرع في التحول إلى السلوك الأومي، بطريقة اخرى يصبح فاصل الحبيبات حاملا كهربائيا. الظاهرة نفسها تؤكد الميزتين ناقلية – توتر و سعة – توتر

أما من جهة أخرى و من الناحية الكمية فقد استطعنا تحديد توزيع الكثافة المتوسطة للحالات المتموضعة التي سببها فاصل الحبيبات اعتمادا على الطريقة المقترحة من طرف سبيكتروباستعمال الميزة تيار – توتر. بعدها تم دراسة تطورها بدلالة الحرارة.

الكلمات المفتاحية : الحالات المتموضعة، فاصل الحبيبتين، النقل الكهربائي بين الحبيبات، حاجز الكمون

Résumé

Les propriétés électroniques des matériaux semiconducteurs sont très influencées par la présence des impuretés résiduelles et des défauts cristallographiques. Les joints de grains constituent une classe de défaut cristallographique étendu, qui affecte sérieusement le rendement des composants électroniques par la présence d'une barrière de potentiel assez élevée pour le transport des porteurs minoritaires et majoritaires.

Le travail principal effectué dans cette thèse concerne la caractérisation des états d'énergies qui apparaissent dans le gap du semiconducteur CdTe causé par le joint de grains ; et cela par la mesure des trois caractéristiques électriques du joint de grain : la caractéristique courant-tension, caractéristique conductance-tension et caractéristique capacité-tension est les trois à différentes températures.

D'un coté l'allure de la caractéristique électrique I-V d'un joint de grain traduit bien la présence d'une barrière de potentiel au joint de grain qui est identique à une double barrière de Schottky. L'évolution de cette caractéristique avec la température montre un redressement graduel ou le joint de grain évolue vers un comportement ohmique, autrement dit il devient électriquement inactif. Les caractéristiques capacité-tension, conductance-tension confirment ce comportement.

D'un autre coté, du point de vue quantitatif, on a pu déterminer la distribution de la densité moyenne des états d'interfaces causées par le joint grain, on admettant la méthode développée par Seager, et par le biais de la caractéristique I-V. Puis on a étudié son évolution en fonction de la température.

Les mots clés: joint de grains, les états d'interfaces, conductivité électrique intergranulaire, barrière de potentiel.

Abstract

The electronic properties of the materials semiconductors are very influenced by the presence of the residual impurities and the crystallographic defects. The grain boundaries constitute a wide class of crystallographic defect which affects seriously the yield of the electronic components by the presence of a high barrier of potential for the transport of the minority and majority carriers.

The main work achieve in this thesis concern the characterization of the states of energies which appear in the gap of CdTe semiconductor caused by the grain boundary. And this by the measurement of the three electric characteristics of the grain boundary: the current voltage characteristic, conductance- voltage characteristic and capacity- voltage characteristic the three are at various temperatures.

On the one hand, the form the electric characteristic current voltage of a grain boundary translates very well the presence of a barrier of potential to the grain boundary which is identical to a double barrier of Schottky. The evolution of this characteristic with the temperature shows a gradual rectification, and the grain boundary evolves to an ohmic behavior, in other word he will become inactive electrically. characteristics conductance- voltage and capacity- voltage confirm this behavior.

On the other hand, from the quantitative point of view, we have determine the distribution of the average density of the states of interfaces caused by the joint grain by assuming the method of developed by Seager, and by the means of characteristic current voltage. Then we have study his evolution according to the temperature.

***Key words :** grain boundary, states of interfaces, intergranular electric conductivity, barrier of potential.*

