

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L' enseignement Supérieur

UNIVERSITE DE CONSTANTINE
INSTITUT D'ELECTRONIQUE

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

MAGISTER

en

ELECTRONIQUE

Option : COMPOSANTS ELECTRONIQUES

par

SALAH ZERKOUT

THEME

**INFLUENCES DES TRAITEMENTS DE RECUITS
SOUS AIR ET SOUS HYDROGENE SUR LES
PROPRIETES ELECTRIQUES DES
HETEROJONCTIONS PbS/Si**

SOUTENUE LE : 21 Juin 1995

DEVANT LE JURY

Président
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur

Mr : M. RAMRAM
Mr : S. ACHOUR
Mr : A. DOUGHMANE
Mr : S. SAHLI
Mr : S. AIDA

M.C. à U.CONSTANTINE
Professeur à U.CONSTANTINE
Professeur à U.ANNABA
M.C. à U.CONSTANTINE
M.C. à U.CONSTANTINE

ZER/2803

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement Supérieur

UNIVERSITE DE CONSTANTINE
INSTITUT D'ELECTRONIQUE

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

MAGISTER

en

ELECTRONIQUE

Option : COMPOSANTS ELECTRONIQUES

par

SALAH ZERKOUT

THEME

**INFLUENCES DES TRAITEMENTS DE RECUITS
SOUS AIR ET SOUS HYDROGENE SUR LES
PROPRIETES ELECTRIQUES DES
HETEROJONCTIONS PbS/Si**

SOUTENUE LE : 21 Juin 1995

DEVANT LE JURY

Président	Mr : M. RAMRAM	M.C. à U.CONSTANTINE
Rapporteur	Mr : S. ACHOUR	Professeur à U.CONSTANTINE
Examinateur	Mr : A. DOUGHMANE	Professeur à U.ANNABA
Examinateur	Mr : S. SAHLI	M.C. à U.CONSTANTINE
Examinateur	Mr : S. AIDA	M.C. à U.CONSTANTINE

REMERCIEMENTS

La thèse que nous présentons est les résultats des études que nous avons effectuées au laboratoire de Physique du Solide à l'Université de Constantine.

Nous ne saurions entreprendre l'exposé de notre travail sans remercier tous ceux qui nous ont aidé grâce à leur expérience ou simplement soutenu.

Il nous est particulièrement agréable de remercier Monsieur Slimane ACHOUR professeur à l'Institut de Physique à l'Université de Constantine, qui a assuré la direction scientifique de nos travaux, pour l'aide constante et efficace qu'il nous a apporté jusqu'à l'aboutissement de notre travail, et pour le dynamisme et l'enthousiasme qu'il nous a communiqué, nous tenons à l'assurer de notre très sincère reconnaissance et de notre respectueux attachement.

Nous tenons à témoigner notre profonde reconnaissance à Monsieur M. RAMRAM Maître de Conférence à l'Institut d'Electronique à l'Université de Constantine pour la bienveillance qu'il nous a manifesté, l'intérêt qu'il a porté à notre travail et l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider notre jury de thèse.

Aussi je suis très sensible à la présence de Monsieur A. DOGHMANE professeur à l'Université d'Annaba pour nous avoir fait l'honneur de participer au jury de cette thèse.

Nous remercions vivement Mrs S. SAHLI et S. AIDA
Maîtres de Conférence à l'Université de Constantine pour l'aide
qu'ils nous ont apporté et pour l'honneur qu'ils nous ont fait
en participant à notre commission d'examen.

Ce travail a été effectué dans le cadre d'un accord
programme sous le n° 91 MDU 163 entre le CNRS et l'Université
de Strasbourg d'une part et l'Université de Constantine d'autre
part. Nous tenons à remercier le côté Français et en
particulier Dr A.MESLI pour l'aide matériel qu'il nous a
procuré.

SOMMAIRE

Page

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I : ETUDE THEORIQUE DES HETEROJONCTIONS	
I-1 GENERALITES SUR LES DIAGRAMMES DE BANDES D'ENERGIE DES HETEROJONCTIONS.	
I-1-1 Diagramme énergétique de deux semi-conducteurs isolés.....	4
I-1-2 Diagramme énergétique de deux semi-conducteurs en contact.....	4
a) diagramme énergétique loin de la jonction	
b) diagramme énergétique au voisinage de la jonction	
I-1-3 Diagramme énergétique d'une hétérojonction n-n avec états d'interface.....	11
I-2 MECANISME DE CONDUCTION DANS UNE HETEROJONCTION.	
I-2-1 Courant d'émission thermoionique.....	13
a) courant d'émission thermique des trous	
b) courant d'émission thermique des électrons	
I-2-2 Courant de diffusion.....	20
a) H.T.J.anisotype	
b) H.T.J.isotype	
I-2-3 Courant tunnel.....	22
I-2-4 Courant de recombinaison.....	23
I-3 ETUDE DE LA CAPACITE D'UNE HETEROJONCTION.	
I-3-1 sans états d'interface.....	25
I-3-2 avec états d'interface.....	26

CHAPITRE II : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

II-1 PROPRIÉTÉS DU MATERIAU DE PbS.

II-1-1 Propriétés du cristal de PbS.....	28
II-1-2 Propriétés physiques et chimiques.....	30
II-1-3 Propriétés électriques.....	31

II-2 ETUDE DES HETEROJONCTIONS A BASE DE PbS

II-2-1 Hétérojonction Ge/PbS.....	34
II-2-2 Hétérojonction GaAs/PbS.....	35
II-2-3 Hétérojonction PbS/Si.....	36

CHAPITRE III : METHODES EXPERIMENTALES

III-1 METHODE DE DEPOT DES COUCHES DE PbS

III-1-1 Introduction.....	39
III-1-2 Préparation des substrats.....	40
III-1-3 Préparation du bain.....	41
III-1-4 Croissance de la couche.....	43
III-1-5 Parametres du bain.....	44
a) Influence du PH	
b) Influence de la température	

III-2 METHODES DE CARACTERISATION

III-2-1 Caractérisation par diffraction des rayons X.....	46
III-2-2 Mesures par profilmètre (Talystep).....	48
III-2-3 Caractérisation électrique.....	49
III-2-4 Caractérisation optique.....	52
III-2-5 Caractérisation par microsonde électronique.....	53

III-3 LES TRAITEMENTS53

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV-1 Recuit sous plasma d'hydrogène	55
IV-2 Recuit sous hydrogène	65
IV-3 Recuit sous air	
IV-3-1 Hétérojonction de type Ag-PbS/Si-InGa.....	75
IV-3-2 Hétérojonction de type Au-PbS/Si-InGa.....	80
IV-4 Réponse spectrale et les spectres de transmissions infra-rouge.....	86
Conclusion	89

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Le domaine des hétérojonctions a montré ces dernières années un intérêt très important dans la réalisation des détecteurs infra-rouge appliqués dans plusieurs domaines, tels que la navigation, les dispositifs anticollisions, les systèmes d'atterrissage sans visibilité, et les appareils d'observations astronomiques [1].

C'est sur les travaux de Marinace [2] et Anderson [3] que des variétés d'hétérojonctions à semi-conducteurs ont vu le jour par différentes méthodes. Rediker, Stopek et Word [4] ont réalisé les hétérojonctions Ge-GaAs et GaSb. Oldham et Milnes [5] ont déposé du InP sur le GaAs. ils ont obtenus aussi l'hétérostructure Ge-Si en décomposant GeI_2 sur un substrat de Si [6], ou bien par réduction de GeCl_4 [7] sous hydrogène [8]. D'autres hétérojonctions ont été obtenues tel que CdTe-CuTe par Cusano [9] et CdS-CdTe par Muller et Zuley [10].

Sur ces hétérojonctions différentes mesures ont été faites: Anderson [3] a étudié les deux caractéristiques $I(V)$ et la photon-réponse de l'hétérojonction Ge-GaAs, Nathan et Marinace [11] ont étudié l'interaction phonon-polaron associé à l'effet tunnel à travers l'hétérojonction. Fanger et Howard [12] ont montré l'effet d'orientation du substrat sur l'hétérojonction. Alors que Oldham et Milnes se sont intéressés à l'effet des états d'interface. Par contre Esaki, Howard, et Heer [13] ont développé l'effet du champ sur la mobilité de l'hétérojonction n-n Ge-GaAs.

La première découverte concernant l'application du matériau de PbS à été en 1901 [1] par le physicien J. C. BOSE lorsqu'il a mis en évidence la photoconductivité en éclairant une pointe métallique appliquée sur un cristal de galène naturel (PbS).

L'évolution du domaine d'application du système plomb-chalcogénides (PbS, PbSe, PbTe, ...) ont fait l'objet de plusieurs discussions et de travaux de recherche scientifiques. Cependant, jusqu'en 1967 il n'existait que peu d'informations sur l'hétérojonction où PbS est l'un des deux partenaires [14].

Le but de cette étude est de voir les effets des traitements sur les caractéristiques électriques afin d'obtenir de bonnes caractéristiques $I(V)$ s'approchant des caractéristiques Schottky pour des applications tel que CCD, ... Pour cela nous avons effectué différents traitements (recuit sous air, recuit sous hydrogène et sous plasma d'hydrogène) sur les hétérojonctions préparées sur différents substrats de Si.

En effet, jusqu'à présent, l'influence de ces types de traitements sur les propriétés électriques des hétérojonctions PbS/Si n'a pas été étudiée (à notre connaissance).

Les travaux que nous avons effectués peuvent être classés de la façon suivante:

Dans la première étape de cette thèse, nous avons exposé la théorie des hétérojonctions dont les lois mathématiques seront utilisées pour calculer les différents paramètres électriques de l'hétérojonction PbS/Si.

Nous exposerons dans le deuxième chapitre les propriétés physico-chimiques, électriques et optiques du matériau de PbS ainsi que l'étude bibliographique des hétérojonctions à base de ce matériau.

Le troisième chapitre définira la technique utilisée pour l'élaboration des couches minces de PbS. C'est dans cette partie que nous présenterons les propriétés physiques effectuées (la caractérisation par diffraction des rayons X, et la détermination par Talystep de l'épaisseur de la couche de PbS déposée).

La dernière partie de cette thèse sera consacrée aux résultats obtenus et à leurs discussions en utilisant les caractéristiques électriques en fonction de différents traitements.

Enfin, nous concluerons en présentant les principaux résultats obtenus, ainsi que sur les perspectives d'avenir concernant l'influence de ces traitements sur les caractéristiques électriques.

CHAPITRE 1

ETUDE THEORIQUE DES HETEROJONCTIONS

I-1 GENERALITES SUR LES DIAGRAMMES DE BANDES D'ENERGIE DES HETEROJONCTIONS

Considérons deux semiconducteurs caractérisés par les affinités électroniques χ_1 et χ_2 , les gaps E_{g_1} et E_{g_2} et les dopages représentés par les distances énergétiques ϕ_{f1} et ϕ_{f2} du niveau de Fermi à la bande de conduction, et de différentes constantes diélectriques ϵ .

I-1-1 DIAGRAMME ENERGETIQUE DE DEUX SEMICONDUCTEURS ISOLES

Dans ce cas, les deux semiconducteurs étant indépendants, la distribution des électrons dans chacun d'eux est indépendante de l'autre, de sorte que les distributions sont caractérisées par des niveaux de Fermi différents.

Les niveaux d'énergies E_{c_1} , E_{c_2} , E_{v_1} , E_{v_2} sont plans (figure I-1a); c'est comme si on suppose que la zone de charge d'espace neutre existe dans toutes les régions. La différence entre les niveaux d'énergie de bande de conduction est représentée par ΔE_c et celle entre les niveaux d'énergie des bandes de valence est représentée par ΔE_v .

I-1-2 DIAGRAMME ENERGETIQUE DE DEUX SEMICONDUCTEURS EN CONTACT

Lorsque les deux semiconducteurs sont mis au contact, ils échangent des électrons de manière à réaliser l'alignement des niveaux de Fermi. Cet échange se fait au voisinage de la jonction et fait apparaître, comme dans la jonction p-n, une charge d'espace à laquelle est associée une barrière de potentielle (la tension de diffusion V_d), qui arrête la diffusion des porteurs et définit l'état d'équilibre.

a) Diagramme énergétique loin de la jonction

D'après la figure (1-1b), la différence d'énergie potentielle entre l'électron dans le vide au voisinage du semiconducteur 1 et l'électron dans le vide au voisinage du semiconducteur 2 est donnée par l'équation:

$$NV_1 - NV_2 = q \phi_2 - q \phi_1 = -q Vd \quad (1)$$

où $q\phi$ représente le travail de sortie du semiconducteur.

Si $q \phi_2 > q \phi_1 \implies Vd < 0 \implies$ Le potentiel du semiconducteur 2 est inférieur au potentiel du semiconducteur 1 et vis-versa. En d'autre terme, il s'établit une différence de potentielle positive entre le semiconducteur dont le travail de sortie est le plus faible et le semiconducteur dont le travail de sortie est le plus grand.

Les différences de densités d'états et de dopage des semiconducteurs, entraînent des valeurs différentes des énergies des bandes de conduction ($q \phi_{f1} \neq q \phi_{f2}$) des régions neutres des deux semiconducteurs.

$$Ec_2 - Ec_1 = \Delta Ec_n = q \phi_{f2} - q \phi_{f1} \quad (2)$$

Si $\Delta Eg = Eg_2 - Eg_1 \neq \Delta Ec_n \implies$ Le complément se traduit par une différence d'énergie des bandes de valence.

$$\Delta Eg = \Delta Ec_n - \Delta Ev_n \implies \Delta Ev_n = \Delta Ec_n - \Delta Eg$$

$$\Delta Ev_n = e \phi_{f2} - e \phi_{f1} - \Delta Eg \quad (3)$$

D'autre part, dans chaque type de semiconducteurs on peut écrire

$$n = Nc e^{-\frac{\delta_n}{K T}} \quad , \quad p = Nv e^{-\frac{\delta_p}{K T}} \quad (4)$$

$$Nc = \frac{2(2\pi m_e K T)^{3/2}}{h^3} \quad \text{et } \delta_n = Ef - Ec \text{ pour un SC de type n} \quad (5)$$

$$Nv = \frac{2(2\pi m_p K T)^{3/2}}{h^3} \quad \text{et } \delta_p = Ev - Ef \text{ pour un SC de type p} \quad (6)$$

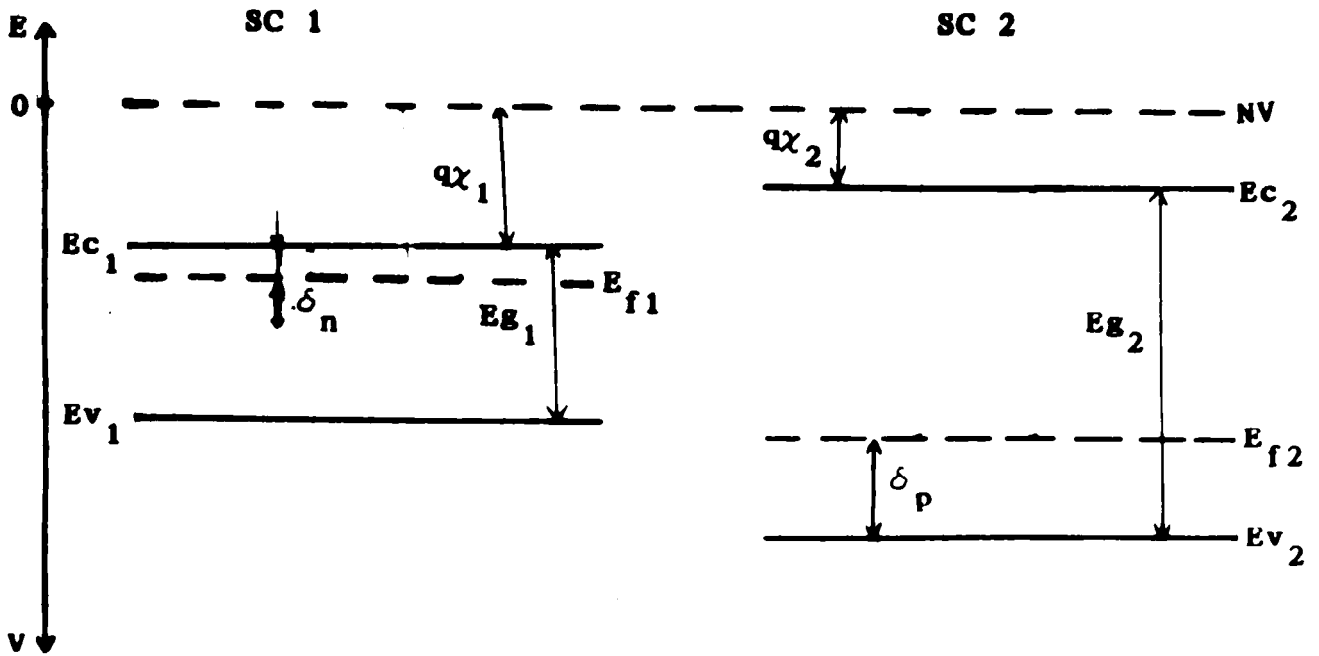


figure I-1a : Bandes d'énergie de deux semi-conducteurs isolés.
 Les énergies sont positives vers le haut, les potentiels sont positifs vers le bas.

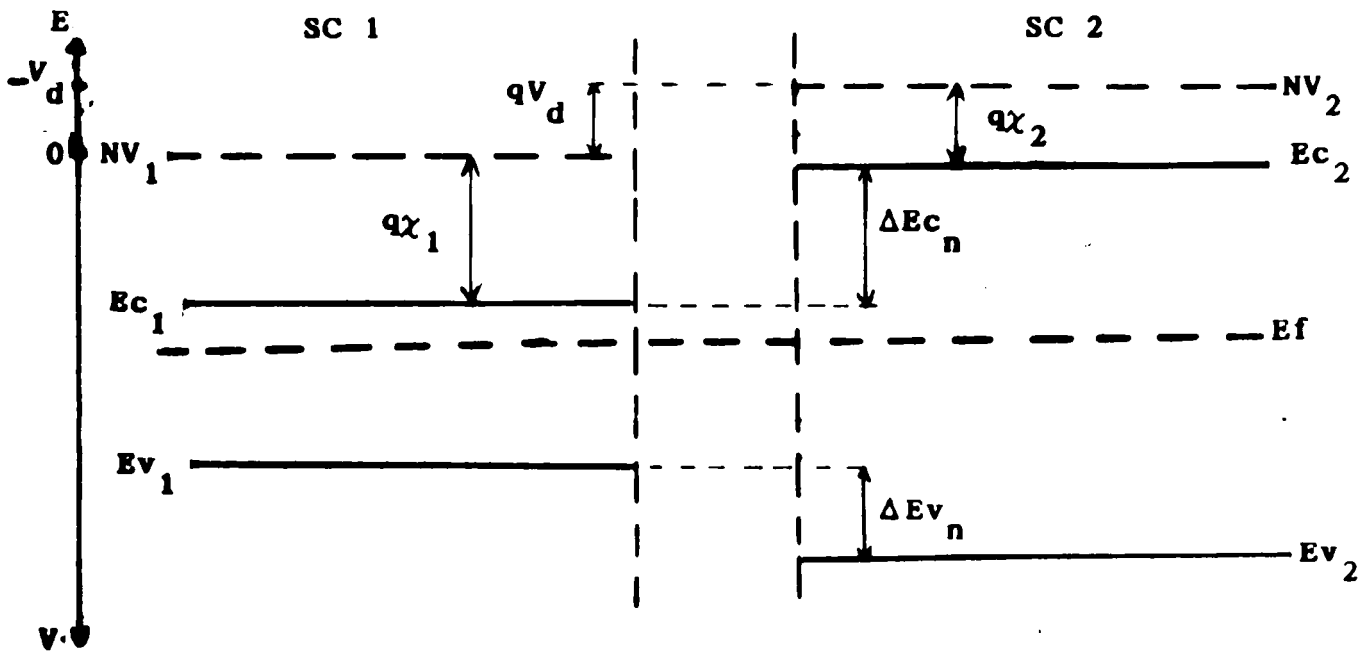


figure I-1b : Bandes d'énergie dans les régions neutres, loin de l'interface entre deux semi-conducteurs.

Donc:
$$E_{c2} - E_{c1} = \Delta E_{cn} = K T \text{ Log } \frac{n_1 N_{c2}}{n_2 N_{c1}} \quad (7)$$

$$E_{v2} - E_{v1} = \Delta E_{vn} = K T \text{ Log } \frac{p_1 N_{v2}}{p_2 N_{v1}} \quad (8)$$

Dans une homojonction $N_{c1} = N_{c2}$ et $N_{v1} = N_{v2}$
 La différence entre l'hétérojonction et l'homojonction réside dans le fait que dans une homojonction ΔE_{cn} et ΔE_{vn} , qui sont directement données par la tension de diffusion, ne sont fonction que des dopages respectifs des deux parties du semi-conducteur. Dans une hétérojonction, ΔE_{cn} et ΔE_{vn} sont fonction d'une part des dopages respectifs et d'autre part des paramètres intrinsèques de chacun des matériaux.

$$\Delta E_{cn} = \underbrace{-q Vd}_{\text{dopage}} - \underbrace{(q \chi_2 - q \chi_1)}_{\text{propriétés intrinsèques du matériau}} \quad (9)$$

$$\Delta E_{vn} = -q Vd - ((q \chi_2 - q \chi_1) + \Delta E_g) \quad (10)$$

$$\left. \begin{aligned} \Delta E_{cn} &= -q Vd + \Delta E_{ci} \\ \Delta E_{vn} &= \Delta E_{vi} - q Vd \end{aligned} \right\} \implies \Delta E_{ci} - \Delta E_{vi} = \Delta E_{cn} - \Delta E_{vn} = \Delta E_g \quad (11)$$

b) Diagramme énergétique au voisinage de la jonction

En raison de la différence des travaux de sortie, les électrons diffusent du semiconducteur à faible travail de sortie vers l'autre. Cette diffusion entraîne l'apparition d'une zone de charge d'espace, positive dans le semiconducteur à faible travail de sortie, négative dans l'autre. Comme dans l'homojonction, la tension de diffusion augmente et s'établit à la valeur qui arrête la diffusion, c'est cette valeur qui définit l'état d'équilibre.

Supposons par exemple que le travail de sortie du semiconducteur 2 est inférieur au travail de sortie du semiconducteur 1 ($q\phi_2 < q\phi_1$).

Dans le semiconducteur 1, la charge d'espace est négative. Si ce semiconducteur est de type n, cette charge d'espace est due à une augmentation de la densité d'électron au voisinage de l'interface. On dit alors qu'il s'agit d'une charge d'accumulation et elle est localisée au voisinage immédiat de l'interface.

Si le semiconducteur 1 est de type p, les électrons qui diffusent depuis le semiconducteur 2 se recombinent avec les trous à leur entrée dans le semiconducteur 1, et font apparaître une charge d'espace résultante des ions accepteurs non compensés par les trous. On dit qu'il s'agit de déplétion. La charge de déplétion en raison de la faible densité d'accepteurs, est étendue sur une distance de l'ordre de 1000 à 10000 Å suivant le dopage.

Dans le semiconducteur 2, d'où partent les électrons, la charge d'espace est au contraire positive. Si ce semiconducteur est de type n il s'établit au voisinage de l'interface un régime de déplétion avec une certaine extension spatiale de densité de charge. Si le semiconducteur est de type p, il s'établit un régime d'accumulation.

Compte-tenu des différentes valeurs possibles des paramètres $\chi_1 - \chi_2$ et ΔE_g les divers cas possibles sont représentés sur la figure (I-2). L'allure générale de chacun des cas reste la même quel que soit le type du semiconducteur considéré, seule l'extension de la zone de charge d'espace varie, suivant la nature.

Dans le cas de la figure (I-2-a), le régime d'équilibre s'établit par diffusion des électrons du semiconducteur 2 vers le semiconducteur 1 et vice-versa pour les trous.

Dans le cas de la figure (I-2b), les électrons diffusent du semiconducteur 2 vers le semiconducteur 1, mais en raison du signe de ΔE_{v_0} , les trous ne peuvent pas diffuser du SC 1 vers le SC 2.

Le cas de la figure (I-2d) est inverse de celui de la figure (I-2b), seuls les trous diffusent.

Dans le cas de la figure (I-2c), compte tenu des barrières ΔE_{c_0} et ΔE_{v_0} , ni les électrons ni les trous ne peuvent diffuser. Quelques porteurs peuvent toutefois diffuser, soit en franchissant la barrière de potentielle par agitation thermique soit en passant au travers par effet Tunnel. Mais en fait la mise en équilibre de la structure se réalise ici dans chacun des semiconducteurs par le transfert des porteurs de l'interface vers le volume ou inversement. Dans le semiconducteur 2 les électrons sont repoussés de l'interface et les trous sont attirés. Dans le semiconducteur 1, il se produit le phénomène inverse. Dans chacun des cas, la tension de diffusion V_d s'établit en partie dans chacun des semiconducteurs.

En conclusion, la figure (I-2) montre qu'il existe pour les bandes de conduction et de valence, deux type de discontinuité. Le premier type correspond au cas où la tension de diffusion s'ajoute à la différence d'énergie des bandes considérées. Dans ce cas la variation d'énergie de la bande est monotone. Cette discontinuité est appelé la pseudo-continuité. C'est le cas de la bande de valence de la figure (I-2b).

Le deuxième type est qualifié de forte discontinuité, c'est celui qui correspond au cas où la tension de diffusion et la discontinuité des gaps jouent des rôles opposés. C'est le cas de la bande de conduction de la figure (I-2b).

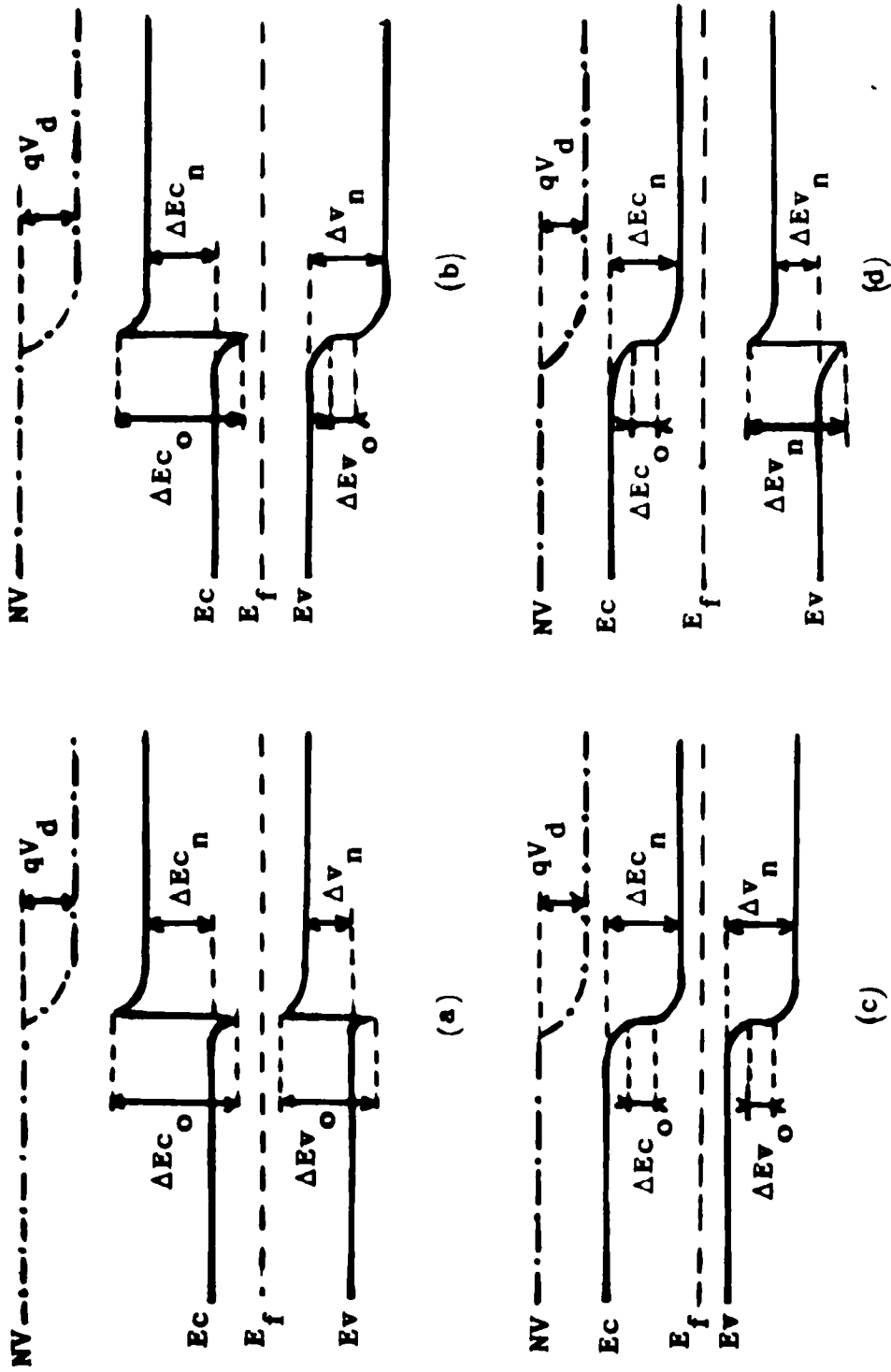


figure 1-2 : Bandes d'énergie d'une hétérojonction entre deux semi-conducteurs différents avec $q\phi_2 < q\phi_1$.

a) $\chi_1 > \chi_2$; $\chi_1 - \chi_2 > \Delta E_g/q$ b) $\chi_1 > \chi_2$; $\chi_1 - \chi_2 < \Delta E_g/q$

c) $\chi_1 < \chi_2$; $\chi_1 - \chi_2 > \Delta E_g/q$ d) $\chi_1 < \chi_2$; $\chi_1 - \chi_2 < \Delta E_g/q$

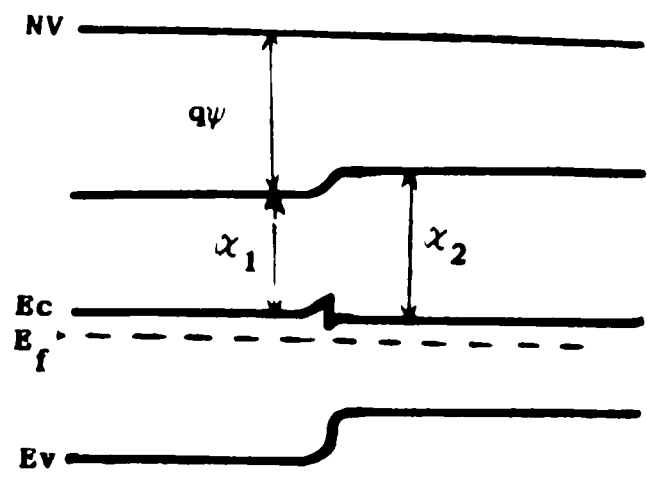
En ce qui concerne les courants d'électrons et de trous, il apparaît clairement que chacun d'eux ne peut être important que lorsque la bande mise en jeu présente une forte discontinuité.

I-1-3 DIAGRAMME DE BANDE D'ENERGIE D'UNE HETEROJONCTION n-n AVEC ETATS D'INTERFACE

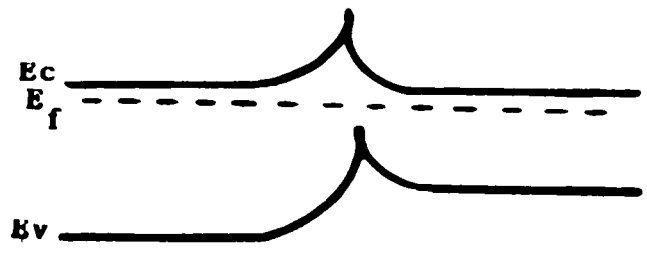
Considérons la figure (I-3a) représentant le diagramme énergétique à l'équilibre d'une hétérojonction de type n-n sans états d'interfaces avec le même dopage dans les deux semiconducteurs, et avec l'affinité électronique du SC 2 plus grande que celle du SC 1. Dans ce cas, le diagramme des bandes est déterminé par la différence de charge qui est égale à zéro. En l'absence de charge d'interface, la discontinuité de la bande de conduction varie avec l'augmentation de la différence des affinités électroniques des deux matériaux. Les charges positives dans la région de déplétion servent juste à équilibrer les charges négatives dans la région d'accumulation. En présence des états d'interface, la nature de variation des bandes d'énergie à l'interface est fonction des charges présentes dans cette région. La discontinuité dans la bande de conduction est encore égale à la différence des affinités électroniques.

Cependant, le côté le plus élevé de la bande de conduction au dessus du niveau de Fermi à l'interface est déterminé en premier cas par les états d'interface.

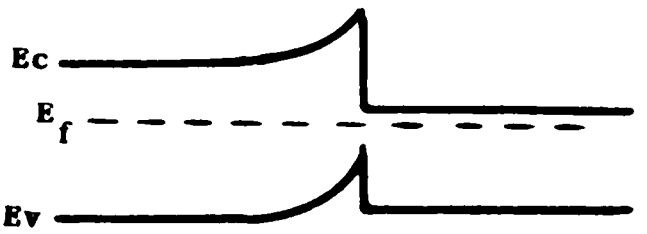
Par exemple, la figure (I-3b) montre le diagramme énergétique de l'hétérojonction n-n précédente mais en présence des états d'interface. On remarque que les deux côtés de la jonction sont en régime de déplétion. Cette situation est possible par la nature accepteur des états d'interface.



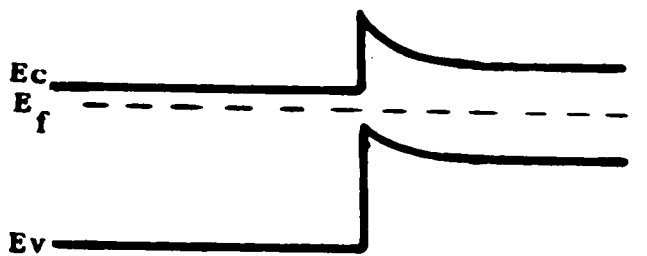
a) sans états d'interface.
 $Nd_1 = Nd_2$



b) avec états d'interface.
 $Nd_1 = Nd_2$



c) avec états d'interface.
 $Nd_1 > Nd_2$



d) avec états d'interface.
 $Nd_1 < Nd_2$

figure 1-3 : Diagramme énergétique d'une hétérojonction isotype.

Les diagrammes énergétiques de la figure (1-3c, 3d) ont les même caractéristiques tel que les valeurs des affinités électroniques et la distribution des états d'interface, mais des concentrations des dopants différentes.

Une hétérojonction de type n-n peut montrer une saturation dans les deux directions comme deux diodes métal-semi-conducteur connectées métal-métal. Dans le cas où on considère le courant total circulant du semiconducteur vers l'interface puis vers le semiconducteur, la structure obtenue sera semblable à deux contacts métal-semiconducteurs connectés en serie de l'extérieur. Il faut reconnaître que dans une structure n-n le courant qui circule d'un semiconducteur vers l'autre ne réalise pas l'équilibre avec les états d'interface.

1-2 MECANISME DE CONDUCTION DANS UNE HETEROJONCTION

Comme dans le cas du contact métal-semi-conducteur, le courant est conditionné à l'interface, par le mécanisme d'émission thermique des porteurs et dans chacun des semi-conducteurs, par la diffusion de ces porteurs. Ces deux processus constituent deux formes différentes d'un même courant et sont par conséquent conditionnés l'une par rapport à l'autre. On peut toutefois calculer les deux courants dans les deux types d'hétérojonctions.

1-2-1- COURANT D'EMISSION THERMOELECTRONIQUE

a) Courant d'émission thermique de trous.

Il n'existe une forte discontinuité de la bande de valence que dans le cas où $q \phi_2 > q \phi_1$.

En l'absence de polarisation, le diagramme énergétique est représenté sur la figure (1-4a). Le courant d'émission de trous est le même dans les deux sens, le courant résultant est nul.

$$J_p = - A_1^* e^{-\frac{qVd_2}{KT}} + A_2^* e^{\frac{-\Delta E_{v_0} - qVd_1}{KT}} = 0$$

Si on polarise le semiconducteur 1 par rapport au semiconducteur 2 par une tension $V_a = V_1 - V_2$, la tension V_a se répartit entre les deux zones de charge d'espace proportionnellement à leurs résistances.

$$V_1 = \alpha V_a \quad ; \quad V_2 = (1-\alpha) V_a$$

$$\alpha = \frac{\epsilon_2 N_{a_2}}{\epsilon_1 N_{d_1} + \epsilon_2 N_{a_2}}$$

Les barrières de potentielles deviennent :

$$qVd_1 + qV_2 \quad ; \quad -\Delta E_{v_0} - (qVd_1 + qV_1)$$

Si $V_a > 0$, la barrière que doit franchir les trous, diminue dans le sens SC 2 \longrightarrow SC 1, (figure 1-4b). L'équilibre est rompu, un courant circule dans le sens SC 1 \longrightarrow SC 2.

Le phénomène est inversé pour des valeurs négatives de V_a , (figure 1-4c). L'amplitude du courant de trous s'écrit :

$$J_p = \frac{1}{2} X_p q N_{a_2} \bar{v}_{th} e^{-\frac{q(1-\alpha)Vd}{KT}} \left(e^{-\frac{q(1-\alpha)V_a}{KT}} - e^{-\frac{q\alpha V_a}{KT}} \right)$$

X_p : coefficient de transmission, il représente la fraction des porteurs qui ont suffisamment d'énergie pour traverser la barrière

$$\bar{v}_{th_2} = \left(\frac{2KT}{\pi m_p^*} \right)^{1/2} : \text{vitesse thermique des trous dans le SC 2.}$$

$$J_p = - J_{ps} e^{\frac{q\alpha V_a}{KT}} \left(e^{-\frac{q\alpha V_a}{KT}} - 1 \right) \quad (12)$$

$$J_{ps} = \frac{1}{2} X_p q N_{a_2} \bar{v}_{th_2} e^{-\frac{q(1-\alpha)Vd}{KT}} \quad (13)$$

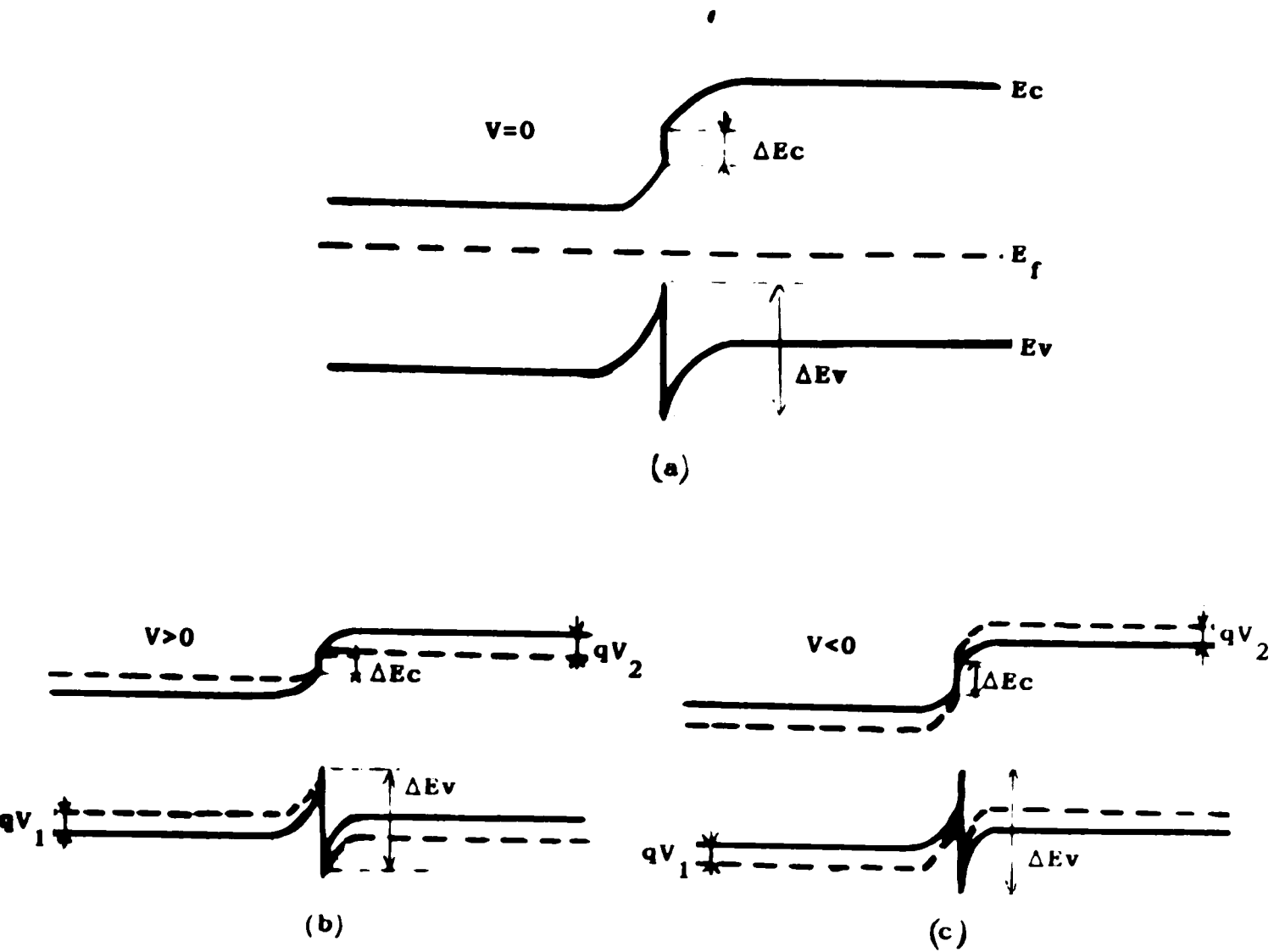


figure I-4 : Influence de la tension de polarisation sur le diagramme énergétique d'une hétérojonction
 a) Hétérojonction non polarisée
 b) Hétérojonction polarisée positivement
 c) Hétérojonction polarisée négativement

a-1) Hétérojonction isotypes

Le courant de trous ne peut-être important que si les deux semi conducteurs sont de type p. La charge d'espace est alors une charge d'accumulation dans le semiconducteur 1 et une charge de déplétion dans le semiconducteur 2.

En conséquence, la tension de polarisation s'établit uniquement dans la zone de charge d'espace du semiconducteur 2, soit

$$\alpha = 0, V_1 = 0, V_2 = V_a$$

Le courant est donné par :

$$J_p = - J_{ps} \left(e^{\frac{qV_a}{KT}} - 1 \right) \quad (14)$$

Si $V > 0$, $J_p = J_{ps}$; le courant est limité au courant de saturation; la structure est polarisée en inverse.

Si $V < 0$, $J_p = - J_{ps} e^{\frac{qV_a}{KT}}$; le courant augmente exponentiellement avec la tension, la structure est polarisée dans le sens passant. La caractéristique $I(V)$, est représentée sur la figure (I-5a).

a-2) Hétérojonction anisotype

Semiconducteur 1 de type n, semiconducteur 2 de type p.

Dans ce cas la charge d'espace est une charge de déplétion dans chacun des semiconducteurs. La tension de polarisation s'établit partiellement dans chacune des zones de charge

d'espace dans le rapport : $\frac{V_1}{V_2} = \frac{\epsilon_2 N_a}{\epsilon_1 N_d}$

Le calcul du courant d'émission dans ce type d'hétérojonction a été effectué par PERLMAN et FEUCHT [15]. Leurs calcul a été basé sur le modèle d'émission de SCHOTTKY [16].

*) $Nd_1 \ll Na_2$

La charge d'espace se développe dans le semi-conducteur 1 de même que la tension de polarisation, $\alpha = 1$.

$$J_p = - J_{ps} e^{\frac{qV_a}{KT}} \left[e^{-\frac{qV_a}{KT}} - 1 \right] \quad (15)$$

$$J_p = J_{ps} \left[e^{\frac{qV_a}{KT}} - 1 \right]. \quad (16)$$

La caractéristique $I(V)$ est donnée par la figure (1-5b). Le sens passant correspond à une tension positive.

**) $Nd_1 \gg Na_2$

La charge se développe essentiellement dans le semiconducteur 2 ainsi que la tension de polarisation.

$$\alpha = \frac{\epsilon_2 Na_2}{\epsilon_1 Nd_1} ; \quad \alpha \longrightarrow 0$$

Le courant de trou s'écrit :

$$J_p = J_{ps} \left[e^{\frac{q V_a}{K T}} - e^{-\frac{q \alpha V_a}{K T}} \right] \quad (17)$$

Le courant est la différence de deux exponentielles, dont la première varie plus vite que l'autre ($\alpha \ll 1$). Le sens passant correspond à $V_a > 0$; mais le courant inverse tout en restant beaucoup plus faible que le courant direct augmente exponentiellement avec la tension inverse (figure 1-5c).

Semiconducteur 1 de type p, semiconducteur 2 de type n.
La charge d'espace est ^{une charge} d'accumulation dans chacun des semiconducteurs. Toute polarisation s'établit dans les régions neutres des semiconducteurs. Le contact est ohmique.

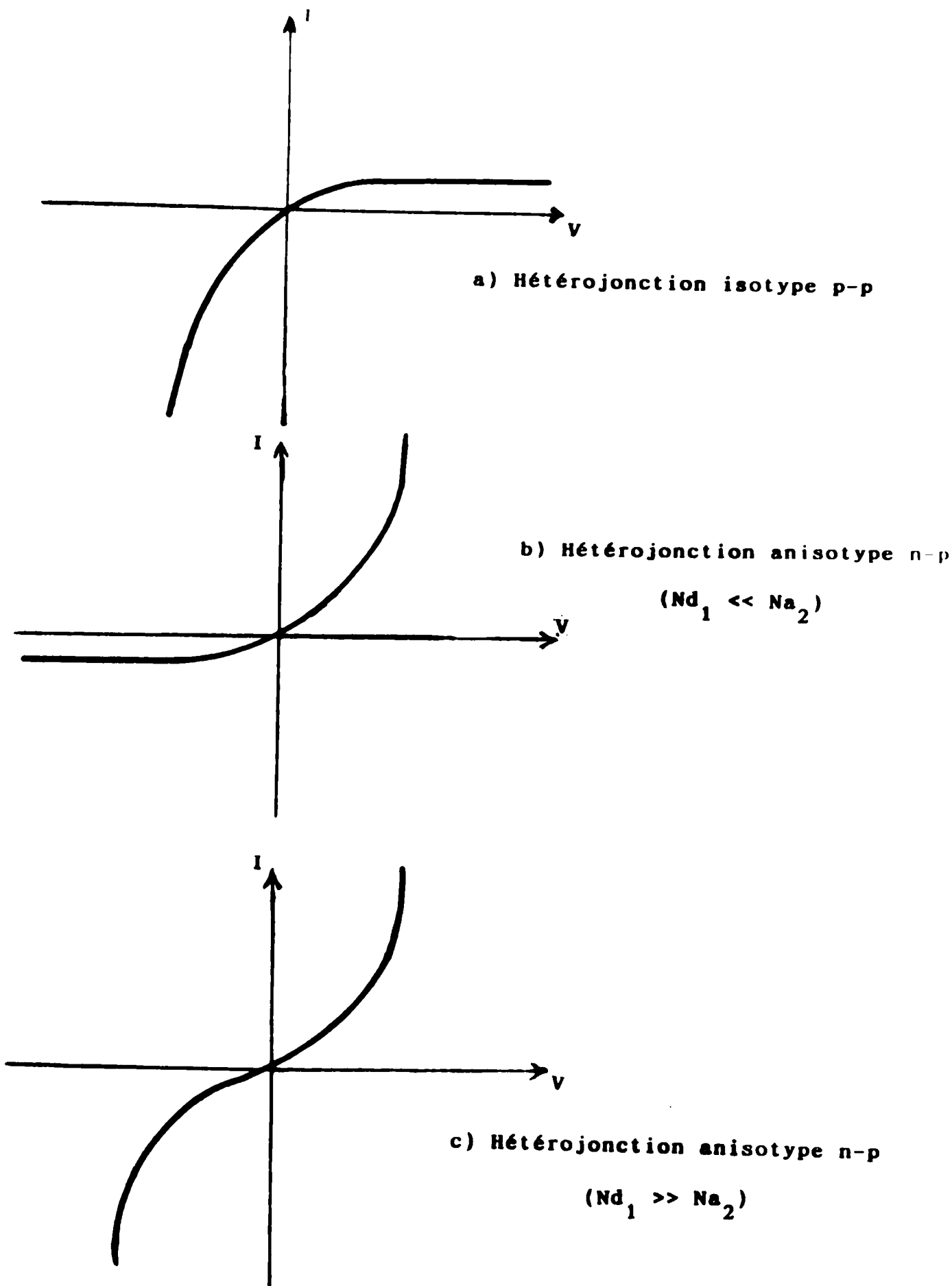


figure I-5 :Caractéristiques $I(V)$ d'une hétérojonction

b) Courant des électrons

b-1) Hétérojonction anisotype

Le courant des électrons se calcule uniquement dans le cas d'une hétérojonction p-n.

*) $N_{a1} \ll N_{d2}$

L'expression du courant est donnée par:

$$J_n = - J_{ns} \left[e^{-\frac{q V_a}{K T}} - 1 \right] \quad (18)$$

La caractéristique $I(V)$ est la même que celle donnée sur la figure (I-5a). On remarque bien que c'est la tension négative qui correspond au sens passant.

**) $N_{a1} \gg N_{d2}$

Le courant s'écrit : $J_n = J_{ns} \left[e^{\frac{qV_a}{K T}} - e^{\frac{\alpha qV_a}{K T}} \right] \quad (19)$

L'allure de la caractéristique est la même que celle donnée sur la figure (I-5c).

b-2) Hétérojonction isotype

Dans ce type d'hétérojonction, le courant d'émission des électrons sera important uniquement dans le cas de deux semi-conducteurs de type n. Alors que dans le cas de deux semi-conducteurs de type p il sera négligeable.

Dans le cas de deux semi-conducteurs de type n, la charge d'espace est une charge d'accumulation dans le SC 1 et une charge de déplétion dans le SC 2. Il en résulte que la zone de charge d'espace du SC 1 sera étroite et conductrice alors que celle du SC 2 sera large et isolante. En conséquence, la tension de polarisation s'établit uniquement dans la zone de charge d'espace du semi-conducteur 2.

L'expression de la variation du courant en fonction de la tension appliquée pour une telle hétérojonction (En négligeant le courant de génération et de recombinaison) est donnée par :

$$J_n = J_{ns} \left(e^{\frac{q V_a}{K T}} - 1 \right) \quad (20)$$

avec $J_{ns} = q N_{d2} v_{th_{e2}} e^{\frac{q V_d}{K T}}$ (21)

- Si $V_a > 0$; le courant augmente exponentiellement avec la tension, la structure est polarisée dans le sens passant.

- Si $V_a < 0$; le courant est limité au courant de saturation la structure est polarisée en inverse. Le courant d'électron représente le courant total, d'où la caractéristique $I(V)$ est la même que celle représentée sur la figure (I-5b).

Remarque :

Pour le cas de deux semi-conducteurs de type p, le courant important sera un courant de trous, et l'allure de caractéristique $I(V)$ sera inversée. C'est à dire pour $V > 0$, la structure est polarisée en inverse et pour $V < 0$ le courant augmente exponentiellement avec la tension, la structure est polarisée dans le sens passant figure (I-5a).

I-2-2 COURANT DE DIFFUSION

Le calcul du courant dans le modèle de la diffusion est fonction des types respectifs de chacun des semi-conducteurs.

a) hétérojonction anisotype

Ce courant a été calculé par ANDERSON [17] en se basant sur le mode de diffusion de SCHOTTKY [18].

b) Hétérojonction isotype

Dans ce cas d'hétérostructure l'un deux est nécessairement en régime d'accumulation et l'autre en régime de déplétion. La tension de polarisation s'établit alors essentiellement dans la zone de déplétion. Mais les deux semi-conducteurs étant de même type, les porteurs qui diffusent de la zone de charge d'espace sont des porteurs majoritaires. Ainsi dans la mesure où on néglige le courant des minoritaires, le courant des majoritaires constitue le courant total, et par suite on peut écrire qu'il est indépendant de x .

Considérons une hétérojonction n-n où le SC 1 est en régime d'accumulation, et le SC 2 est en régime de déplétion.

$$J = J_s \left[e^{\frac{qV_a}{KT}} - 1 \right] \quad (22)$$

$$J_s = q N_d_2 \mu_2 E_{s_2} e^{-\frac{q V_d}{K T}}$$

μ_2 : La mobilité des électrons dans le SC 2.

E_{s_2} : Le champ électrique à l'interface dans le SC 2.

$$\text{Il en résulte : } J_s = q N_d_2 V_{dif2} e^{\frac{qV_a}{K T}} \quad (23)$$

V_{dif} : Représente la vitesse de diffusion des porteurs à l'interface.

1-2-3 COURANT TUNNEL

Le courant au niveau de la forte discontinuité est toujours beaucoup plus important que le courant au niveau de la pseudo-continuité.

Au niveau de la forte discontinuité, la barrière de potentiel est relativement étroite au voisinage du sommet, de sorte que certains porteurs peuvent passer d'un semiconducteur dans l'autre par effet tunnel.

b) Hétérojonction isotype

Dans ce cas d'hétérostructure l'un deux est nécessairement en régime d'accumulation et l'autre en régime de déplétion. La tension de polarisation s'établit alors essentiellement dans la zone de déplétion. Mais les deux semi-conducteurs étant de même type, les porteurs qui diffusent de la zone de charge d'espace sont des porteurs majoritaires. Ainsi dans la mesure où on néglige le courant des minoritaires, le courant des majoritaires constitue le courant total, et par suite on peut écrire qu'il est indépendant de x .

Considérons une hétérojonction n-n où le SC 1 est en régime d'accumulation, et le SC 2 est en régime de déplétion.

$$J = J_s \left[e^{\frac{qV_a}{KT}} - 1 \right] \quad (22)$$

$$J_s = q N_{d2} \mu_2 E_{s2} e^{-\frac{q V_d}{K T}}$$

μ_2 : La mobilité des électrons dans le SC 2.

E_{s2} : Le champ électrique à l'interface dans le SC 2.

$$\text{Il en résulte : } J_s = q N_{d2} V_{dif2} e^{\frac{qV_a}{K T}} \quad (23)$$

V_{dif} : Représente la vitesse de diffusion des porteurs à l'interface.

1-2-3 COURANT TUNNEL

Le courant au niveau de la forte discontinuité est toujours beaucoup plus important que le courant au niveau de la pseudo-continuité.

Au niveau de la forte discontinuité, la barrière de potentiel est relativement étroite au voisinage du sommet, de sorte que certains porteurs peuvent passer d'un semiconducteur dans l'autre par effet tunnel.

Ce processus peut être qualifié d'intrabande dans la mesure où un seul type de bande est mis en jeu (figure I-6).

En raison de la discontinuité de la bande considérée et de la variation quadratique du potentiel dans la zone de charge d'espace, la barrière est dissymétrique. Elle s'élargit de manière importante quand on s'éloigne du sommet de sorte que l'effet tunnel ne joue un rôle important que pour les électrons ayant une énergie thermique voisine du sommet.

En polarisation inverse, le courant tunnel joue un rôle plus important et se manifeste, comme dans une homojonction, entre la bande de valence d'un semi-conducteur et la bande de conduction de l'autre. Il s'agit d'un processus interbande (figure I-7).

I-2-4 COURANT DE RECOMBINAISON

La présence des états d'interfaces augmente la vitesse de recombinaison à l'interface et localisé pratiquement à ce niveau l'essentiel des recombinaisons. Ces états d'interface jouent un rôle sur la recombinaison des porteurs mis en jeu dans le courant d'émission, et crée un courant de recombinaison, analogue à celui existant dans une homojonction, mais localisé à l'interface. Ce processus est représenté sur la figure (I-8).

Les états d'interface et l'effet tunnel peuvent être associés pour donner naissance à un processus plus complexe. Il se produit un effet tunnel entre une bande et un état d'interface suivi d'une recombinaison entre l'autre type de bande et cet état d'interface comme le montre la figure (I-9).

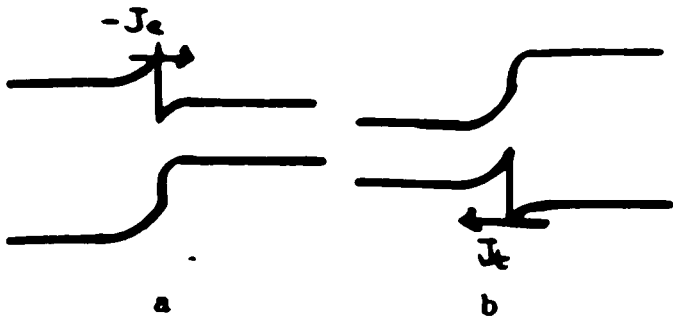


figure 1-6 : Courant tunnel intrabande
 a) courant d'électrons
 b) courant de trous

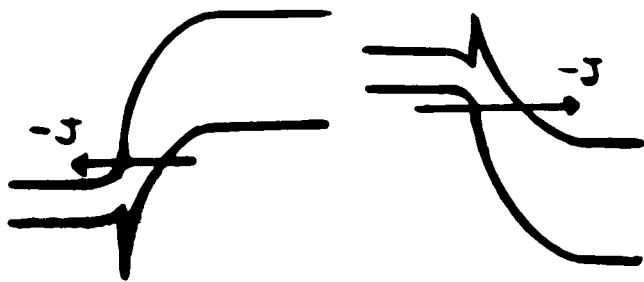


figure 1-7 : Courant tunnel interbande

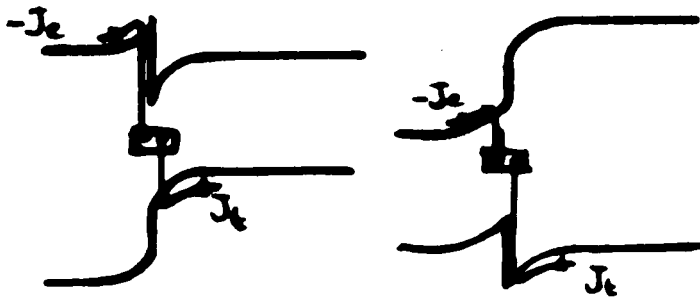


figure 1-8 : Courant de recombinaison

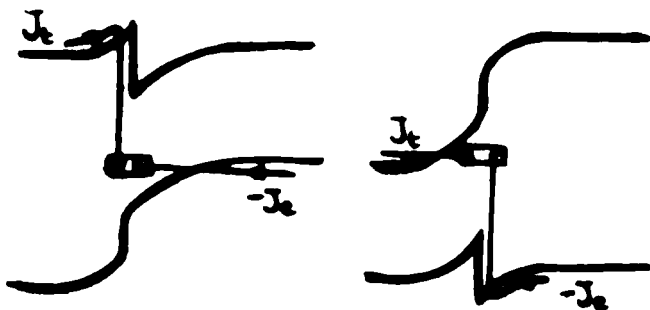


figure 1-9 : Courant tunnel-recombinaison

I-3 ETUDE DE LA CAPACITE D'UNE HETEROJONCTION

I-3-1 MESURE DE LA CAPACITE SANS ETATS D'INTERFACE

L'expression de la largeur de la zone de charge d'espace dans chacun des semiconducteurs est donnée par :

$$x_0 - x_1 = \left(\frac{2}{q} \frac{Na_2}{Nd_1} \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 Nd_1 + \epsilon_2 Na_2} \right)^{1/2} \left(V_1 - V_2 \right)^{1/2}$$

$$x_2 - x_0 = \left(\frac{2}{q} \frac{Nd_1}{Na_2} \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 Nd_1 + \epsilon_2 Na_2} \right)^{1/2} \left(V_1 - V_2 \right)^{1/2}$$

La longueur totale de la zone de déplétion est donnée par :

$$W = (x_2 - x_0) + (x_0 - x_1) = \left(\frac{2}{q} \frac{\epsilon_1 \epsilon_2 (Na_2 + Nd_1)}{(\epsilon_1 Nd_1 + \epsilon_2 Na_2) Nd_1 Na_2} (V_1 - V_2) \right) \quad (24)$$

La différence de potentielle $V_1 - V_2$, s'établit en partie dans chacun des semi-conducteurs, le rapport des chutes de potentiel correspondantes est donné par :

$$\frac{\Delta Vd_1}{\Delta Vd_2} = \frac{\epsilon_2 Na_2}{\epsilon_1 Nd_1}$$

En absence de polarisation extérieure, la différence de potentiel $V_1 - V_2$ correspond à la tension de diffusion. En présence d'une polarisation V_a du SC 2 par rapport au SC 1 cette différence devient : $V_1 - V_2 = V_d$. Ainsi la tension de diffusion V_d sera distribuée entre les deux semiconducteurs :

$$\frac{\Delta Vd_1}{\Delta Vd_2} = \frac{\epsilon_2 Na_2}{\epsilon_1 Nd_1}$$

Comme dans le cas de l'homojonction p n, où du contact métal-semiconducteur, toute variation de V entraîne une modulation de la charge développée dans chacun des semiconducteurs. Il en résulte que la structure présente une capacité différentielle.

$$Q_1 = -Q_2 = q N_{d1} W_1 = q N_{a2} W_2$$

$$C(V) = \left| \frac{dq}{dV} \right| = \left[\frac{q \epsilon_1 \epsilon_2 N_{d1} N_{a2}}{2(\epsilon_1 N_{d1} + \epsilon_2 N_{a2})} \right]^{1/2} \left[V_d - V_a \right]^{-1/2} \quad (25)$$

Cette équation prédit que $1/C^2$ est une fonction linéaire de la tension appliquée (V_a).

$$1/C^2 = \frac{2(\epsilon_1 N_{d1} + \epsilon_2 N_{a2})}{q(\epsilon_1 \epsilon_2 N_{d1} N_{a2})} (V_d - V_a) \quad (26)$$

L'extrapolation de $1/C^2 = f(V)$ pour $1/C^2 = 0$ donne la valeur de V_d , qui est reliée à la barrière de potentiel par la relation :

$$\phi_B = q V_d + \chi \quad (27)$$

et la dérivée $d(1/C^2)/dV$ permet de calculer la densité d'état du semiconducteur.

Si l'un des semiconducteur est beaucoup plus dopé ($N_{d1} \gg N_{a2}$) que l'autre, l'équation se simplifie à :

$$1/C^2 = \frac{2}{q\epsilon_2 N_{a2}} (V_d - V_a) \quad (28)$$

1-3-2 MESURE DE LA CAPACITE EN PRESENCE DES ETATS D'INTERFACE

Les mesures de capacités sur des hétérojonctions de types n-n ont montré l'existence d'une barrière de potentielle causée par les états d'interface de type accepteurs, donc l'existence de la région de déplétion dans les deux côtés.

La courbe $1/C^2(V)$ en fonction de la tension appliquée pour ce type d'hétérojonction avec double saturation, et $N_1 < N_2$ aura l'allure de la figure (1-11).

La capacité par unité de surface d'une diode à double saturation de type n-n est donnée par les relations :

$$C = (q/2\epsilon_1 N_1)^{1/2} (Vd_1 - V_a)^{-1/2} \quad \text{pour } V > 0$$

$$C = (q/2\epsilon_2 N_2)^{1/2} (Vd_2 + V_a)^{-1/2} \quad \text{pour } V < 0$$

V_a : La tension appliquée considérée positive dans la direction directe.

N_1, N_2 : Les concentrations d'impuretés dans le SC 1 et SC 2.

La densité de charge négative à l'équilibre à l'interface est donnée par l'équation :

$$Q_{IS} = - \left\{ (2q\epsilon_1 N_1 Vd_1)^{1/2} + (2q\epsilon_2 N_2 Vd_2)^{1/2} \right\} \quad (29)$$

Le nombre total des états d'interface est :

$$N_{IS} \geq - Q_{IS}/q .$$

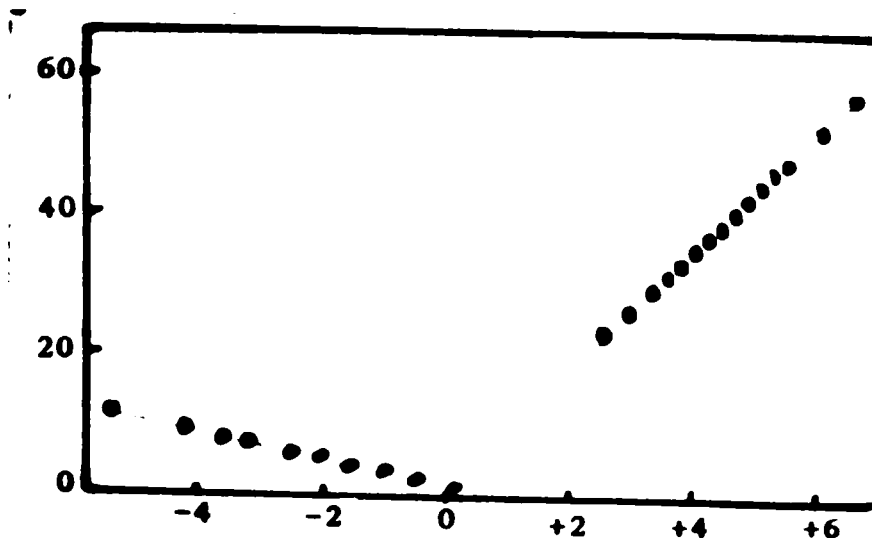


figure I-11 : L'allure de $1/C^2 = f(V)$ d'une hétérojonction de type n-n à double saturation.

CHAPITRE 2

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

II-1 LES PROPRIETES DU MATERIAU DE PbS

II-1-1 PROPRIETES DU CRISTAL DE PbS

a) Forces cohésives dans le cristal

La cohésion dans les semiconducteurs est due à deux principales types de forces. L'une est décrite par des concepts classiques; c'est la résultante des forces électrostatiques entre les charges qui sont illustrées par des liaisons polaires dans les cristaux ioniques. La seconde s'explique par la mécanique quantique. C'est ce qu'on appelle la liaison covalente dans les cristaux de valence. Ces deux types de forces existent dans la plupart des cristaux. Suivant la force dominante dans le cristal, on dit qu'on a un cristal polaire, ou un cristal de valence.

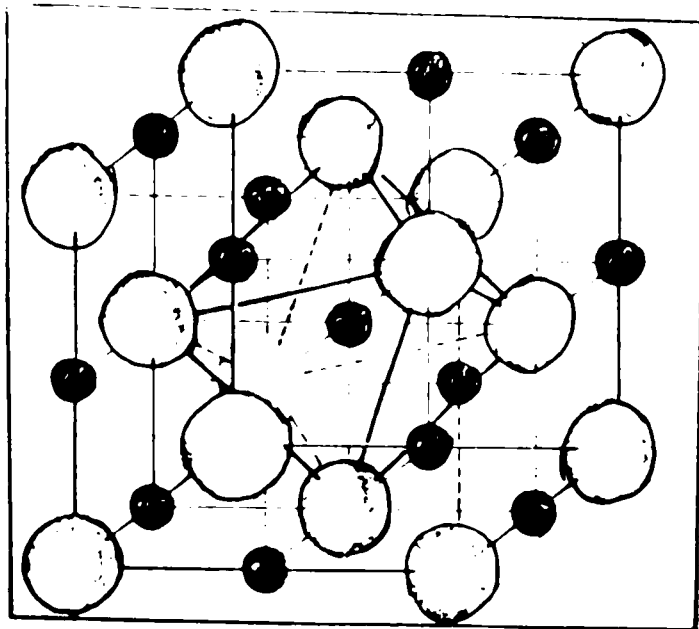
b) La Structure du cristal

En général la structure du cristal est déterminée par la force de liaison dominante. Le PbS est un semiconducteur polaire. Ce composé cristallisé est de type NaCl (figure II-1). Il a une structure cubique à faces centrées avec un paramètre de maille égale à 5.9362 Å [19]. Les cations Pb^{2+} sont situés sur les 8 sommets et aux centres des faces du cube. Les anions S^{2-} sont situés au milieu des arêtes et au centre du cube. Les coordonnées sont:

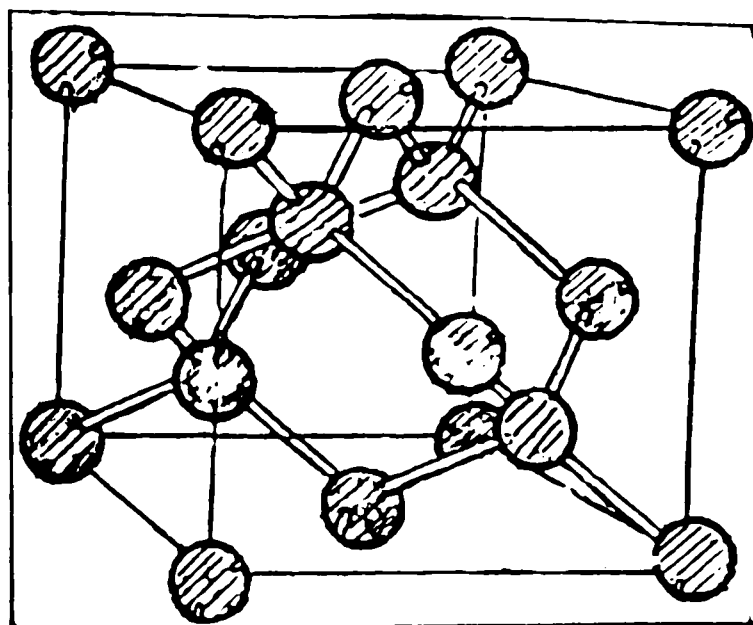
Pour le Pb : $(0,0,0)$; $(a/2,a/2,0)$; $(a/2,0,a/2)$; $(0,a/2,a/2)$

Pour le S : $(a/2,a/2,a/2)$; $(0,0,a/2)$; $(0,a/2,0)$; $(a/2,0,0)$

L'ion de Pb est situé à $(0,0,0)$; alors que l'ion de S est situé à $(a/2,a/2,a/2)$. Ces deux ions sont séparés par une distance de $d/2 = a/2$. Les liaisons chimiques entre les atomes Pb et S ont un caractère ionique.



**figure II-1 : Représentation en perspective de la structure PbS
(type NaCl)**

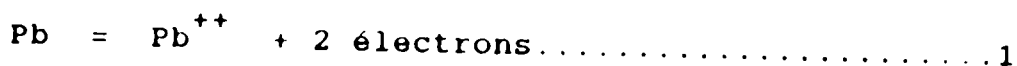


**figure II-2 : Représentation en perspective de la structure
diamant**

Le deuxième partenaire (Si) de l'hétérojonction PbS/Si a une structure cubique à faces centrées avec un paramètre de maille de 5.4309 Å. Sa structure est de type diamant (figure II-2). La différence dans les paramètres des mailles entre les deux composés engendre un désaccord de réseau (lattice mismatch) de l'ordre de 9 %. Cette valeur relativement élevée peut expliquer le grand nombre de défauts à l'interface souvent introduits pendant la croissance de la couche de PbS [14].

II-1-2 PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES

Les composants semiconducteurs polaires ou partiellement polaires présentent généralement des difficultés non rencontrées avec les deux semiconducteurs Si et Ge. La composition ainsi que les propriétés électriques ou optiques des cristaux polaires dépendent fortement de la déviation par rapport à la composition stoechiométrique, et la présence des atomes étrangers. Dans le réseau du composé PbS pur, un excès d'atomes de plomb donne naissance à des lacunes d'ions de soufre. L'atome de plomb ou le cation peut se dissocier suivant la relation :



ainsi les deux électrons peuvent s'associer avec les lacunes qui ont une charge +2e. La neutralité de charge du cristal est toujours conservée. D'autre part, un excès d'atomes ou d'anions de soufre produit des lacunes d'ion de plomb négatives qui peuvent attirer les deux trous obtenus par la dissociation de la réaction suivante :



En se basant sur ces données , il semble improbable que les atomes de soufre occupent des positions interstitielles dans le réseau de PbS, quoique avec ces mêmes données les atomes de plomb peuvent occuper ses emplacements. L'excès d'ions de plomb en position interstitiel attire les électrons créés par la réaction 1.

Pour les lacunes anions et cations, il est possible d'exister dans un cristal pur; mais les deux types doivent être au nombre égal. Ces concentrations sont fonction de la température. Les lacunes, anions et cations, existent dans le cristal soit sans charge, soit avec une seule charge, soit avec deux charges.

Le tableau II-1 regroupe certains paramètres physiques du Si en comparaison avec ceux du PbS.

constantes		PbS	Si
Masse atomique	(g)	239,254	28
Paramètre de réseau	(Å)	5.9362	5.4
Densité	(g/m ³)	7.596	2.330
Permittivité	(ϵ_s / ϵ_o)	17	12
Température de fusion	(°C)	1119	1400
Masse effective des trous		0.56 m_o	0.50 m_o
Masse effective des électrons		1.15 m_o	1.06 m_o

Tableau II-1 : Paramètres physiques du Si et du PbS.

II-1-3 PROPRIETES ELECTRIQUES

a) Structure de bande du PbS

La figure II-3 représente la structure de bande de PbS [20]. La largeur de la bande interdite est donnée par la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence. Ces extrémums correspondent à la même valeur du vecteur d'onde K (point Γ).

Il en sort que les transitions électroniques entre bande de valence et de conduction sont directes et n'exigent pas l'absorption ou l'émission d'un phonon pour assurer la conservation du vecteur d'onde.

b) Bande interdite de PbS

La détermination de la longueur d'onde de coupure des détecteurs, ainsi que le calcul de la concentration des porteurs intrinsèques exigent une connaissance exacte de la largeur de la bande interdite. A partir de la réponse spectrale du PbS J.Masek [21] a mesuré la variation de la largeur de la bande interdite en fonction de la température (figure II-4) et a établi la relation:

$$E_g (T) = 268 + 0.5 T$$

où E_g : le gap de la bande interdite en meV.

T : température en °K

c) Constantes électriques de PbS à 300 °K

Potentiel chimique des électrons	- 0.23 eV
Potentiel chimique des trous	- 0.12 eV
Constante diélectrique	175
Résistance de couplage	0.16 MΩ
Densité de dislocation	$7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$
Tension de seuil d'absorption	23.7 V
Densité d'états dans la bande de valence	$1.04 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Densité d'états dans la bande de conduction	$2.82 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Densité intrinsèque	$2.93 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$
Mobilité des électrons (cm ² /V.S)	550
Mobilité des trous (cm ² /V.S)	600
bande interdite à 300°K (eV)	0.42
Tension de diffusion (eV)	0.1
Affinité électronique (eV)	4.21

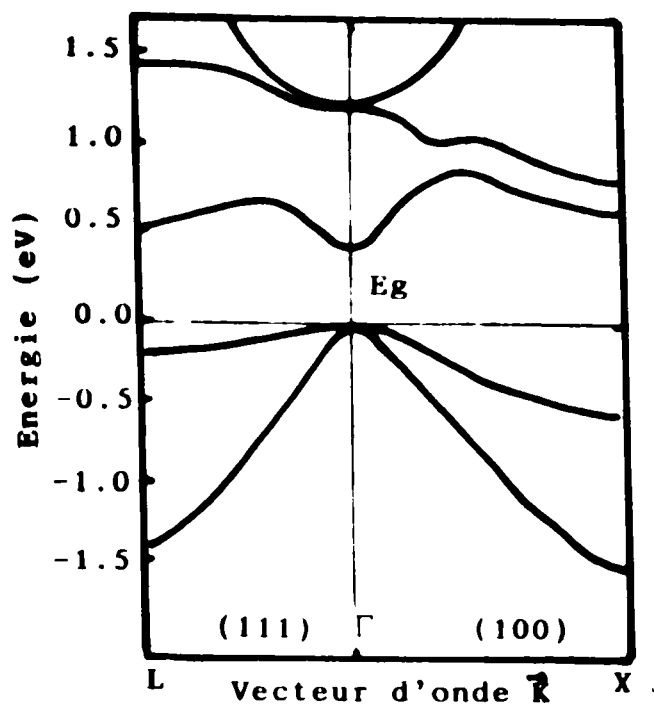


figure II-3 : Structure de bande de PbS.

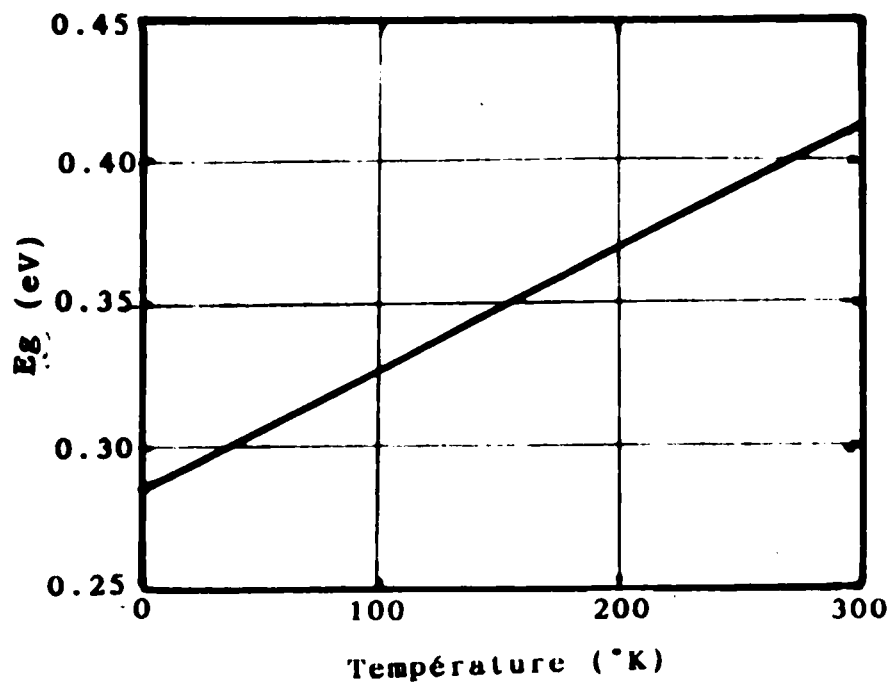


figure II-4 : Variation du gap énergétique de PbS en fonction de la température.

II-2-1 HETEROJONCTION PbS/Ge

En 1965 John L. Davis et Marriner K. Norr [22] ont déposé le sulfure de plomb sur un substrat de Germanium monocristallin par technique chimique. L'identification de cette couche a été faite par diffraction des rayons X. Ces mesures ont démontré que le film est presque un monocristal avec la même orientation que celle du substrat.

Cette étude a montré, pour que des porteurs photogénérés contribuent à l'effet photovoltaïque, ils doivent atteindre la jonction. Pour des courtes longueurs d'onde, la lumière d'excitation absorbée à la surface du substrat du Ge, génère des paires électrons-trous. Certains de ces paires se recombinent à la surface, les autres diffusent à l'intérieur du Ge. Une partie se recombine en profondeur, l'autre atteint la jonction et contribue à l'effet photovoltaïque. Quand la longueur d'onde augmente, et en approchant de la limite du Ge (environ $1.7 \mu\text{m}$), le coefficient d'absorption diminue et la lumière pénètre à l'intérieur du Ge avant d'être absorbée à la surface. De cette façon l'effet de recombinaison en surface sera réduit, et le nombre de porteurs générés qui atteignent la jonction augmente. Ce phénomène pourra continuer jusqu'à ce que la lumière pénètre le PbS et génère des porteurs. Malgré l'augmentation du nombre de porteurs générés par la lumière, l'effet photovoltaïque reste constant parce que les porteurs générés dans le PbS ne contribuent pas à l'effet photovoltaïque.

Cette équipe a montré aussi que l'effet photovoltaïque n'existe pas au delà du côté du Ge lorsque le substrat utilisé est de type p, alors qu'il apparaît lorsqu'elle est de type n.

En 1970 B. L. Sharma et S. N. Mukerjee [23] ont réalisés l'hétérojonction PbS/GaAs. La couche de PbS a été déposée chimiquement sur un substrat de GaAs de type n (résistivité de $0.2 \Omega \cdot \text{cm}$, concentration $n = 6.10^{15} \text{ cm}^{-3}$, d'orientation $\langle 110 \rangle$). L'épaisseur de la couche varie entre 0.3 et $0.5 \mu\text{m}$.

Les contacts ohmiques sont obtenus, sur le GaAs par évaporation Au-Sn et sur le PbS par évaporation de l'or.

L'analyse de la couche par diffraction des rayons X a montré que sa structure était polycristalline. Les caractéristiques $I(V)$ ont été mesurées à la température ambiante, à l'ombre et sous éclairage. En polarisation directe, le courant suit la relation: $I = I_s e^{\frac{qV}{\eta KT}}$.

La variation linéaire de $\ln I$ en fonction de la tension de polarisation change de pente au voisinage de 0.7 Volt . La valeur expérimentale $\eta = 2.2$ pour $V < 0.7 \text{ V}$ indique qu'à la température ambiante, le mécanisme d'injection de courant dans ce domaine est le courant de recombinaison des porteurs qui est dominant dans la région de charge d'espace. La capacité de jonction de l'hétérojonction en fonction de la tension inverse a été mesurée par un pont de capacité BOONTON à la fréquence de 100 KHz . L'hétérojonction étudiée était abrupte.

Le spectre de distribution photovoltaïque a été mesuré à la température ambiante par un monochromateur ZEISS SPM-2. Ce spectre montre l'effet de fenêtre (window effect) qui est causé par différent gap de bande d'énergie.

Le pic photovoltaïque apparaît à $0.85 \mu\text{m}$ qui est dû à l'absorption des photons dans la région du GaAs. Par contre le pic d'absorption des photons dans la région de PbS apparaît beaucoup plus bas au environ de $2.25 \mu\text{m}$.

En 1980 dans une première partie H. RAHNAMAI, GRAY et ZEMEL [24] ont déposé un film de PbS sur un substrat de Si de type p, d'orientation $\langle 111 \rangle$ de concentration $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ par la méthode de DAVIS et K. NORR. La caractérisation de cette structure a été faite par diffraction des rayons X, le microscope électronique à balayage et le RHEED. L'orientation préférentielle de la couche polycristalline déposée est $\langle 100 \rangle$.

La deuxième partie [25] a été consacrée à l'étude des propriétés électriques par les courbes $I(V)$ et $C(V)$.

L'étude de la caractéristique $I(V)$ en polarisation directe et inverse en fonction de la température (300°K et 77°K) a montré que le courant de saturation J_s et le courant inverse dépendent fortement de la température et que le comportement de la courbe $I(V)$ est semblable à une Schottky. En polarisation inverse la courbe est divisée en deux régions, séparées par un segment linéaire dû à la saturation du courant des trous.

La caractéristique $C(V)$ a été étudiée en fonction de la fréquence et de l'épaisseur de la couche de PbS. Cette étude a montré qu'aux basses tensions inverses, le modèle d'Anderson est très bien appliqué. C'est à dire le potentiel de diffusion est indépendant de la fréquence. Par contre pour les autres tensions la capacité varie en fonction de la fréquence à cause de l'existence des centres de piège dans la région de transition.

En polarisation directe la dépendance de $C(V)$ en fonction de la fréquence devient importante.

Cette étude a montré aussi, d'après les caractéristiques électriques de cette hétérojonction, que l'effet des états d'interface n'intervient pas.

Il apparaît dans ce cas, que la condition du lattice mismatch à l'interface entre deux semiconducteurs ne produit pas de pièges d'états d'interface comme dans le cas des hétérojonctions des composés III-V. De ces résultats, cette équipe stipule que le modèle d'ANDERSON donne une bonne explication aux phénomènes observés.

La troisième partie [26] a été consacrée à l'étude des propriétés optiques de l'hétérojonction PbS/Si de type n-p. Les courbes de réponse relative et absolues tracées pour cette hétérojonction aux températures 300°K et 77°K montrent l'existence de deux pics correspondant à l'excitation bande à bande du PbS et du Si.

Des échantillons traités par recuit sous air dans un four durant quelques heures à la température de 150°C, ont montré que le rapport signal sur bruit de ces échantillons traités est du même ordre de grandeur, par contre il est plus grand que celui des échantillons non traités. De cela cette équipe conclue que le recuit sous air joue un rôle très important dans l'amélioration des propriétés de PbS [27]. Ceux-ci peuvent être dû à l'influence d'oxygène sur les centres d'impuretés dans la couche de PbS [28-29].

Cette étude a montré aussi que le tracé de la courbe de réponse en fonction de l'inverse de la température pour une longueur d'onde $\lambda = 3\mu\text{m}$ et pour deux épaisseurs de la couche de PbS ($d = 2500 \text{ \AA}$ et 5000 \AA) a montré que la réponse élevée est attribuée à la couche la plus épaisse parce que la longueur de diffusion des porteurs dans le PbS est supérieure à 2500 \AA . La valeur de l'énergie d'activation qu'ils ont obtenue (0.23 eV qui correspond à la pente de ces courbes) s'accorde bien avec la valeur obtenue par ESPERIK et al [29] (0.13 et 0.22 eV).

De plus l'analyse par spectromètre de masse a montré la présence d'oxygène, de carbone, d'azote, d'hydrogène, et des impuretés de silicium dans les deux types de PbS. En se basant sur ces résultats, cette équipe a conclu que les impuretés de silicium produisent des centres de pièges dans la couche de PbS qui peuvent être affecter par la suite par traitement d'oxygène.

La comparaison de la réponse spectrale de différentes hétérojonctions PbS(n,p)-Si(n,p) avec différentes valeurs de résistivités du substrat de silicium, a montré que le PbS de type n déposé sur un substrat de silicium de résistivité $10 - 40 \Omega \cdot \text{cm}$ produit une réponse maximale.

Récemment P. K. Nair et al [30] ont pu réaliser une double structure PbS/Cu_xS par la technique du vide poussé, dont l'utilisation dans le domaine du contrôle solaire offre des couleurs pendant la réflexion, impossible à les obtenir avec le PbS seul, ou uniquement avec le Cu_xS.

Un groupe de chercheurs Japonais [31] ont pu obtenir l'hétérojonction PbS/PbSnS par la technique du Hot Wall Epitaxy et qui fut utilisé comme Laser micrométrique opérationnel à température ambiante.

CHAPITRE 3

METHODES EXPERIMENTALES

III-1 METHODE DE DEPOT DES COUCHES DE PbS

III-1-1-INTRODUCTION

Le PbS est un matériau important pour la fabrication des détecteurs infra-rouge, les cellules photoconductrices, les cellules photovoltaïques et autres utilisations électro optiques. Ce matériau est obtenu en film mince par évaporation sous vide, par sputtering, par pyrolyses ou par méthode chimique [32].

Dans les techniques regroupées dans cette dernière méthode, la réaction chimique agit activement sur le phénomène même de la cristallisation. La participation de cette réaction chimique, qui peut être réversible ou bien irréversible, permet certains avantages tels que :

- Amélioration soudaine du régime de cristallisation à cause du principe de réversibilité, car la cristallisation va avoir lieu proche de l'équilibre chimique, c'est à dire proche des faibles sursaturations.

- L'assurance du rapport stoechiométrique des éléments formant le composé cristallisé.

Parmi les techniques de cette méthode on peut citer :

- La technique de transfert chimique.
- La technique de la décomposition des composés.
- La technique de la synthèse chimique.

Et parmi toutes ces techniques, nous avons adopté la deuxième parce qu'elle est moins cher, simple, et convient à plusieurs composés II-VI, et III-VI surtout à basse température [33].

Historiquement, les dépôts de PbS par technique chimique remonte à l'année 1910 [34]. Depuis, plusieurs travaux ont été réalisés pour développer cette technique, améliorer ses caractéristiques et ses applications [35].

Dans notre cas on a appliqué la méthode décrite par Davis et Norr [22] pour préparer convenablement des couches minces de PbS à la température ambiante. L'avantage de cette méthode réside dans la faible la possibilité pour que les constituants du dépôt diffusent dans le substrat à basse température. Aussi le microscope électronique à balayage a montré que les cristallites du film déposé par cette méthode sont plus uniformes comparativement à d'autres méthodes de dépôt [36].

III-1-2 PREPARATION DES SUBSTRATS

Nous avons utilisé pour ces dépôts des substrats de Silicium de type n et p. Les caractéristiques de ces substrats sont reportées sur le tableau III-1.

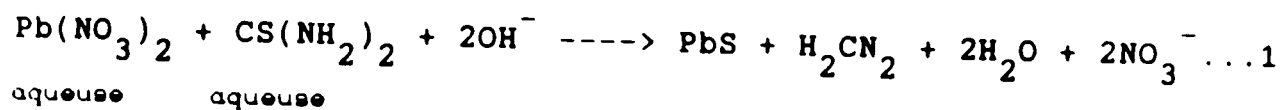
Type de substrat (Si)	N		P
Résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$)	75 - 125	1 - 6	16 - 20
Orientation	< 111 >	< 100 >	< 111 >
Concentration des porteurs (cm^{-3})	$(3 - 8) \cdot 10^{13}$	$(9 - 60) \cdot 10^{14}$	$(8 - 15) \cdot 10^{14}$

Tableau III-1 : Description des substrats de Silicium utilisés pour le dépôt de PbS.

Avant d'introduire ces substrats dans le bain pour déposer la couche de PbS, ils devraient être nettoyés au préalable par une solution chimique constituée de 5ml de HF 49 % + 10ml de HNO₃ 70 % + 11ml de glacéol Acide Acétique contenant 30 mg d'I₂. Après, les échantillons seront rincés à l'eau distillée et introduit immédiatement dans le bain des solutions préparées [22].

III-1-3 PREPARATION DU BAIN

Le bain du dépôt est obtenu par un mélange de trois produits chimiques: la Thiouré, le Nitrate de Plomb, et la soude dans l'eau distillée. La réaction chimique générale englobant les produits pour former le PbS est la suivante:



Les solutions aqueuses des produits réactifs de la réaction chimique précédente sont obtenues en dissolvant 0,175 M de Pb(NO₃)₂ dans 20ml d'eau distillée, 1.0 M de Thiouré dans 20ml d'eau distillée, et 0.57 M de NaOH dans 60 ml d'eau distillée. On obtient une couche de PbS en faisant introduire 30 ml de solution de NaOH dans une fiole à double paroi entre lesquelles circule de l'eau chaude (pour maintenir la température du bain constante), on ajoute 10 ml de Pb(NO₃)₂ goutte à goutte, en agitant lentement le mélange à l'aide d'un barreau aimanté plongé à l'intérieur du bain, qu'on place sur une plaque d'agitation magnétique (figure III-1). Puis nous diluons la solution obtenue avec 125 ml d'eau distillée. Ensuite nous introduisons les substrats fixés sur un support (portant en générale six substrats).

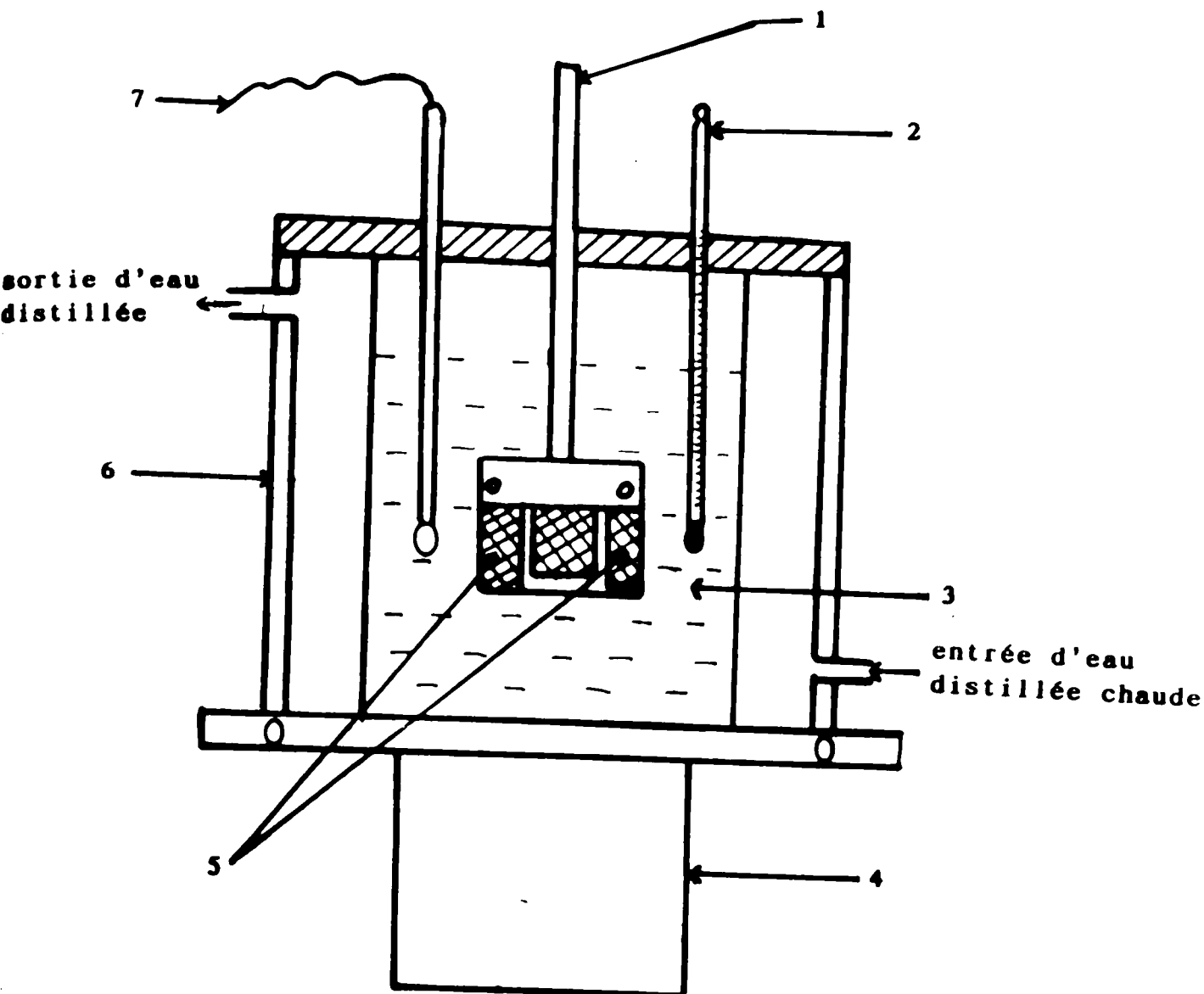


figure III-I : Dispositif utilisé pour la déposition des couches minces de PbS par technique chimique.

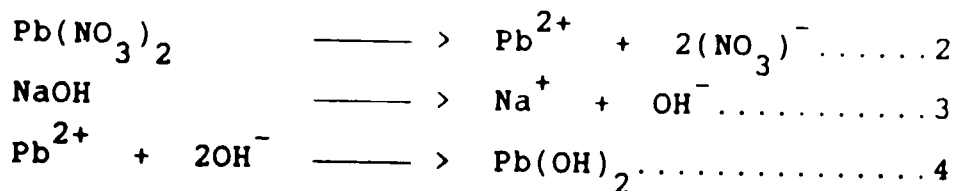
- 1) Porte échantillon
- 2) Thermomètre
- 3) Bain de la solution
- 4) Plaque d'agitation magnétique
- 5) Substrats de Silicium
- 6) Fiole à double paroi
- 7) PH-mètre

Les substrats de Silicium maintenus dans la solution de PH pendant quelques minutes avant le dépôt, ~~en~~ enlève la couche très mince d'oxyde natif [37].

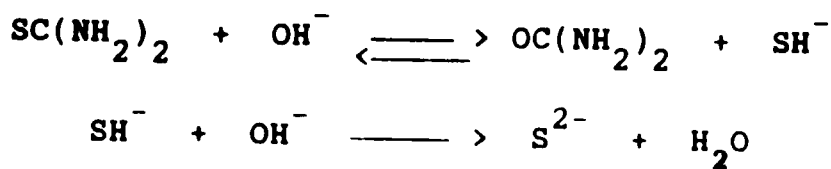
Enfin on ajoute 10 ml de Thiouré. Le dépôt d'une couche de PbS sera obtenue après une durée de 10 min. Pour chaque couche il faudra répéter les opérations précédentes. Durant la phase de dépôt le PH et la température du bain seront contrôlés par un thermomètre et un PH-mètre.

III-1-4 CROISSANCE DE LA COUCHE

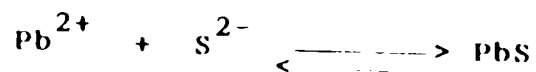
L'épaisseur de la couche de PbS augmente avec le temps d'une manière linéaire jusqu'au environ de 60 mn [36]. Puis on atteint la saturation, parce qu'à ce moment le bain sera dépeuplé des ions. Donc pour qu'il y ait croissance de la couche de PbS, il doit y avoir des ions de Pb^{2+} et S^{2-} . Les ions Pb^{2+} sont obtenus à partir des réactions suivantes [38].



Les molécules de $Pb(OH)_2$ jouent le rôle de centre de nucléation [40] et par conséquent donnent naissance aux germes critiques. La réaction 4 est relativement lente. Ce qui justifie l'introduction des substrats à cet instant pour permettre la fixation des centres de nucléation $Pb(OH)_2$ sur sa surface. Par contre les ions S^{2-} sont obtenus par hydrolyse de la thiouré [41].



Ainsi les molécules de PbS se forment suivant l'équation:



à condition que le produit ionique (IP) de Pb^{2+} et S^{2-} soit supérieur au produit de solubilité (SP) de PbS [40].

On définit le coefficient de sursaturation "s" des ions sur PbS comme étant le rapport IP / SP.

Donc uniquement pour $s > 1$, les ions se combinent sur la surface du substrat et dans la solution pour former des nucléons de PbS, qui vont croître avec le temps pour donner respectivement la couche mince et le précipité.

III-1-5 LES PARAMETRES DU BAIN

a) Influence du PH

La vitesse de la réaction et la vitesse de déposition de la couche dépend du coefficient de sursaturation s. Plus s est faible plus la formation de PbS est lente.

On définit la constante d'équilibre par le rapport:

$$\frac{[\text{Pb}^{+2}] [\text{OH}^{-}]^2}{\text{Pb(OH)}_2}$$

D'après ce rapport plus il y a des ions $[\text{OH}^{-}]$ dans la solution moins on aura des ions de Pb^{2+} ce qui donne une valeur de s et une vitesse de réaction faibles. Donc l'augmentation du PH entraîne une diminution de Pb^{2+} , et la couche de sulfure de plomb sera mince.

Au dessus de certaines valeurs de PH, qui dépendent de la température du bain, la concentration de Pb^{2+} diminue au dessous de sa valeur critique ce qui rend le produit ionique de Pb^{2+} et S^{2-} inférieur au produit de solubilité de PbS ($s < 1$). La formation de PbS est alors impossible.

Une étude expérimentale [41] a montré que pour un PH inférieur à 9.0 la couche obtenue est non uniforme et, est non adhérente. Par contre pour un PH supérieur à 9.0 l'épaisseur de la couche déposée, varie proportionnellement avec ce paramètre.

Nous avons travaillé avec un PH voisin de 12 [41]. Pour maintenir ce PH constant durant toute la phase de dépôt, on l'ajuste par addition de gouttes de NaOH.

b) L'influence de la température

Des études expérimentales [42] ont montrées que la formation de la couche mince aura lieu uniquement au dessus de certaines températures pour chaque concentration de NaOH. De ce fait, au dessous de cette température le produit ionique de Pb^{2+} et S^{2-} sera inférieur au produit de solubilité de PbS. La dissociation du complexe $Pb(OH)_2$ et de la Thiouré dépendent donc de la température du bain. La décomposition activée thermiquement, fournit l'énergie nécessaire aux ions, ce qui augmente le nombre de collisions, et par conséquent leur combinaison pour former le PbS. Il faut mentionner aussi que l'augmentation de la vitesse de déposition avec l'augmentation de la température est due à l'augmentation du nombre de collisions entre les ions Pb^{2+} et S^{2-} et à la décomposition thermique de la thiouré pour donner les ions S^{2-} .

Toutes nos couches ont été préparées à une température $T = 28^{\circ}C$.

III-2 CARACTERISATION DE LA COUCHE DE PbS

III-2-1 CARACTERISATION PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

Après obtention de la couche de PbS déposée sur un substrat de silicium d'orientation $\langle 111 \rangle$, le film a été examiné pour déterminer sa structure. L'apparence physique du film est la même que celle du sulfure de plomb, gris métallique. L'identification de la couche élaborée par la technique chimique a été confirmée par diffraction des rayons X par la méthode des poudres dans un diffractomètre à poudre de type Philips, en utilisant un filtre de Ni et une source de radiation $\text{CuK}\alpha$.

La figure (III-2) montre le spectre donné par le diffractomètre d'une couche typique que nous avons préparé. La couche possède une orientation préférentielle suivant la direction $\langle 200 \rangle$ (tableau III-2).

Notons que ce même aspect de spectre a été observé par d'autres chercheurs [43-44-45] qui ont préparé des couches de PbS par des méthodes chimiques, qui diffère l'une de l'autre soit par la nature des réactifs chimiques soit par la manière d'opérer.

hkl	I/I ₀ PbS poudre	I/I ₀ PbS/Si $\langle 111 \rangle$	
		Davis et Nörr	nos échantillons
111	84	26.5	19.20
200	100	100	100
220	57	19.9	12.80
311	35	13.0	10.89

Tableau III-2 : Intensités des pics de diffraction pour le PbS

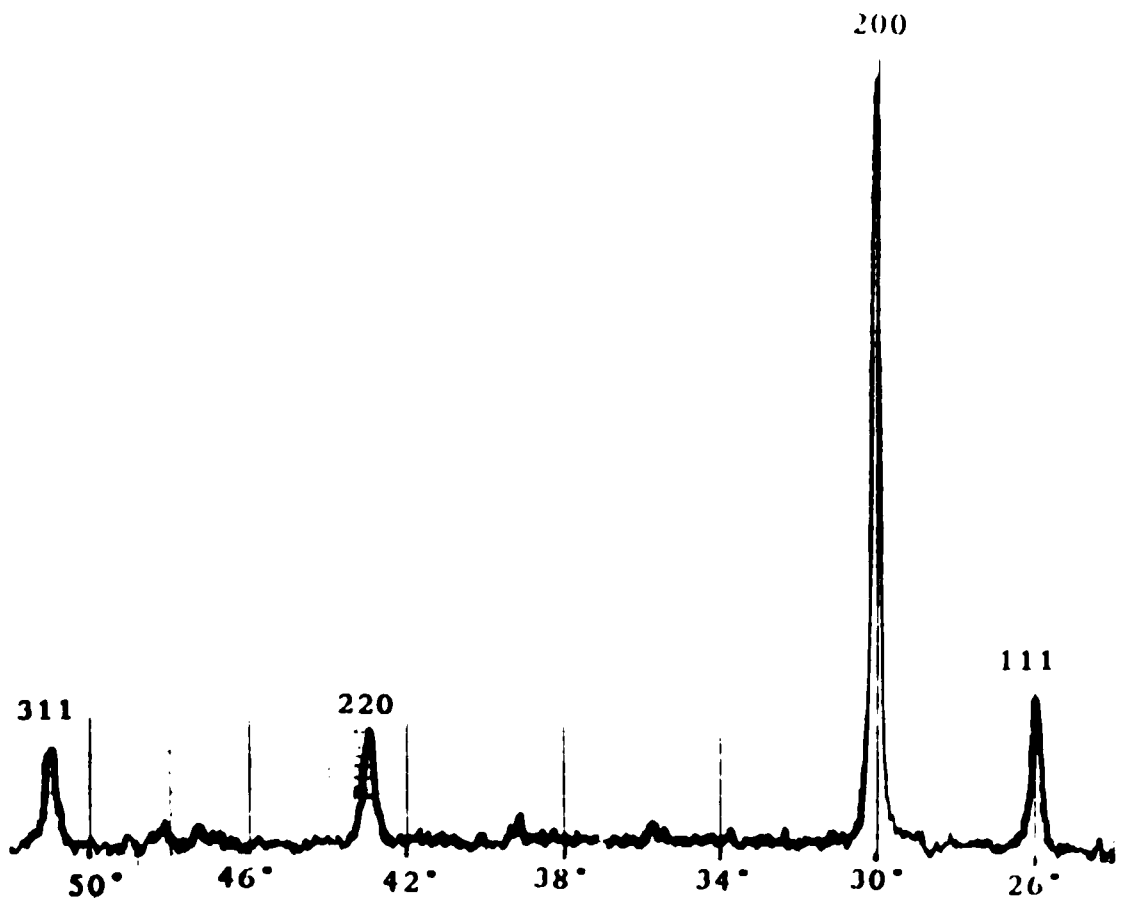


figure III-2 : Le spectre de diffraction des rayon X du PbS déposé par technique chimique.

* Détermination de la taille des grains de la couche préparée

A partir du spectre donné par diffraction des rayons X, et en se servant de la relation de Laue-Scherrer :

$$t = \lambda / d \cos \theta$$

t = taille moyenne des grains dans l'échantillon

λ = longueur d'onde des rayons X utilisés

θ = angle de diffraction

d = largeur à mi-hauteur des pics de diffraction

Nous sommes arrivés à déterminer la taille moyenne des grains constituant la couche de PbS ($t = 480 \text{ \AA}$)

III-2-2 MESURE PAR PROFILOMETRE (TALYSTEP)

Pour estimer les épaisseurs des couches que nous avons réalisées, nous les avons mesurées par talystep.

a) Principe de la technique du talystep

La détection de la variation du profil des surfaces des couches minces est assurée par une pointe de diamant qui suit les irrégularités de la surface en se déplaçant en ligne droite sur celle-ci. Les vibrations verticales de la pointe de diamant par rapport à un plan de référence sont transmises à un système électronique et amplifiées jusqu'à $2 \cdot 10^5$ fois. Dans ces conditions on peut détecter une marche de valeur minimale allant jusqu'à 100 \AA .

La mesure de l'épaisseur d'un échantillon donné nécessite des réglages de planéité longs et délicats. Il est indispensable de réaliser des mesures en plusieurs endroits pour déterminer l'épaisseur moyenne de la couche.

b) Mesures des épaisseurs obtenus par profilographe

Les septres nécessaire à la détermination des épaisseurs des couches minces de PbS obtenues par technique chimique ont été réalisé à l'université se STRASBOURG à l'aide d'un profilographe du type FTK 225 PERTHEN.

Le tableau III-3, regroupe les résultats des mesures des épaisseurs des couches minces de PbS réalisées.

Nombre de couches déposées	Epaisseur de la couche (μm)
Une couche	0.14
Deux couches	0.24
Trois couches	0.68

Tableau III-3 : Epaisseurs des couches déposées par technique chimique

III-2-3 MESURES ELECTRIQUES

a) Préparation des contacts

Avant d'effectuer les mesures électriques, et pour pouvoir prendre des contacts sur les échantillons nous les avons métallisés. La métallisation de la face avant a été réalisée dans un évaporateur de type EDWARDS, par la déposition d'une couche d'or sous forme d'un plot. Pour d'autre échantillons ce contact a été réalisé à la laque d'argent. Dans une première étape, la métallisation de la face arrière (Si) a été effectuée par évaporation d'Aluminium. Le contact en Al obtenu sur cette face n'était pas ohmique. Pour obtenir des contacts ohmique on a eu recours à l'alliage InGa. Ce contact a été effectué de la manière suivante :

La surface du substrat de silicium est tout d'abord grattée à l'aide du papier abrasif puis attaquée avec de l'acide HF (pour éviter la formation d'une couche d'oxyde).

Ensuite on dépose un plot de InGa à l'aide d'une baguette d'aluminium bien chauffée. Pour la prise de contact nous avons utilisé des fils de cuivre très fins que nous avons collé sur les plots avec de la laque d'argent.

b) Mesures des caractéristiques C(V)

Pour relever la caractéristique de la capacité en fonction de la tension, nous avons utilisé un C(V)-mètre de type KEITHLEY 590. Ce dernier est un capacimètre qui permet de relever directement la valeur de la capacité (et de $1/C^2$) en fonction de la tension continue appliquée pour deux fréquences (100 KHz et 1 MHz). Le tracé des courbes C(V) est effectué à l'aide d'une table traçante (X-Y) connectée à la sortie analogique du C(V)-mètre.

Les échantillons à tester sont placés dans une boîte métallique connectée au CV-mètre par des câbles coaxiaux.

L'examen de ces courbes permet de constater qu'en la capacité de la jonction diminue si on augmente la fréquence de la tension de polarisation. Ceci reflète la relaxation de la constante de temps des états d'interface. Ce phénomène a déjà été observé précédemment par les chercheurs Schibli et Milnes en 1968 [46].

Les courbes C(V) montrent aussi que la capacité augmente en balayant la tension vers les valeurs positives, passe par un maximum puis diminue. L'apparition de ces maximums est due à l'augmentation de la résistance série [47].

c) Détermination de type de PbS déposé

Le type (n ou p) des couches de PbS préparées peut être déterminé à partir des courbes C(V).

Si on suppose que la couche de PbS est de type p (avec Si de type n), et si la jonction est polarisée en inverse (Si à la masse et PbS au borne -); on doit avoir un élargissement de la zone de charge d'espace, c'est à dire une déplétion qui donne une faible capacité ($C = \epsilon S/d$). mais quand la jonction sera polarisée en directe, on doit avoir un régime d'accumulation. Les courbes C(V) tracées pour des hétérojonctions PbS/Si-n présentent une déplétion pour les tensions positives (où le PbS est relié au borne +), et une accumulation pour les tensions négatives (PbS relié au borne -). Dans ce cas le PbS ne peut être que de type n. Pour les courbes de C(V) des hétérojonctions PbS/Si-p on observe le phénomène inverse. Cependant, dans le cas où les couches de PbS déposées sur Si de type p on devrait observer les mêmes phénomènes si ces couches sont beaucoup moins dopées que le substrat même où cas où la couche est de type n. Nous pensons que c'est bien le cas de nos échantillons.

d) Phénomène d'hystérésis dans les courbes C(V)

D'après les courbes de C(V) tracées pour différents échantillons et pour tous les traitements, on remarque l'apparition du phénomène d'hystérésis.

Dans le cas de la polarisation inverse la branche inférieure est tracée en balayant la tension vers les valeurs positives. Alors que pour la polarisation directe, la branche inférieure est tracée en balayant la tension vers les valeurs négatives.

L'hystérésis montre qu'il y a un déséquilibre entre l'hétérostructure et la tension appliquée. Ce phénomène s'explique par la présence de niveau profond de piège situé à proximité de l'interface PbS/Si [48].

e) Les caractéristiques $1/C^2$

A partir des ces caractéristiques on peut déterminer les paramètres électriques suivants :

La tension de diffusion V_d qu'on peut la calculer à partir de la relation :

$$V_d = V_i - KT/q$$

où V_i est l'intersection avec l'axe des tensions.

A partir de l'équation (27) on peut calculer la hauteur du barrière de potentielle ϕ_B .

La pente des courbes $1/C^2 = f(V)$ dans la région des faibles tensions permet, en utilisant l'équation (26) de calculer la concentration N_d (N_A) de l'élément dopant du substrat et de la couche.

f) Les caractéristiques $I(V)$

Pour le relevé du courant en fonction de la tension, nous avons utilisé un traceur de courbe programmable, de type SONY ELECTRONIX 370 qui permet de visualiser directement la courbe donnant les variations du courant en fonction de la tension. Après avoir visualiser la caractéristique, nous avons procédé au relevé d'un certain nombre de valeurs.

Enfin, il faut noter également que toutes les mesures électriques ont été faites à la température ambiante.

III-2-4 MESURES OPTIQUES

Les mesures optiques sont effectuées à l'aide d'un monochromateur travaillant dans le visible et le proche infra-rouge à Strasbourg. Ces mesures ont permis de tracer la réponse spectrale en courant ou la photoconductivité.

e) Les caractéristiques $1/C^2$

A partir des ces caractéristiques on peut déterminer les paramètres électriques suivants :

- La tension de diffusion V_d qu'on peut la calculer à partir de la relation :

$$V_d = V_i - KT/q$$

où V_i est l'intersection avec l'axe des tensions.

A partir de l'équation (27) on peut calculer la hauteur du barrière de potentielle ϕ_B .

- La pente des courbes $1/C^2 = f(V)$ dans la région des faibles tensions permet, en utilisant l'équation (26) de calculer la concentration N_d (N_a) de l'élément dopant du substrat et de la couche.

f) Les caractéristiques $I(V)$

Pour le relevé du courant en fonction de la tension, nous avons utilisé un traceur de courbe programmable, de type SONY TECTRONIX 370 qui permet de visualiser directement la courbe donnant les variations du courant en fonction de la tension. Après avoir visualiser la caractéristique, nous avons procédé au relevé d'un certain nombre de valeurs.

Enfin, il faut noter également que toutes les mesures électriques ont été faites à la température ambiante.

III-2-4 MESURES OPTIQUES

Les mesures optiques sont effectuées à l'aide d'un monochromateur travaillant dans le visible et le proche infra-rouge à Strasbourg. Ces mesures ont permis de tracer la réponse spectrale en courant ou la photoconductivité.

Malheureusement la limite de l'appareillage ne nous a pas permis de tracer la réponse dans le domaine de l'infra-rouge. Les spectres de transmission infra-rouge ont été prise à l'aide d'un spectrophotomètre de type PERKIN ELMER en Ukraine.

III-2-5 ANALYSE PAR MICROSONDE

L'analyse de la concentration du soufre et du plomb a été effectuée par la microsonde électronique de type CAMEBAX.

III-3 METHODES DE TRAITEMENT

Les gaz ambiants jouent un rôle important dans la détermination des propriétés électriques des couches minces métalliques et semiconductrices [49-50]. Les molécules des gaz influent sur les propriétés des films de différentes manières. Soit en jouant le rôle de donneurs où d'accepteurs [50-51] en modifiant le réseau [52], ou bien en formant des composants interfaciaux avec les impuretés du matériau [53-54]. Par exemple le gaz d'hydrogène se comporte comme des impuretés donneurs dans les couches minces [54].

Les traitements que nous avons effectué sont :

- Recuit sous air dans un four ordinaire, où on a étudié l'influence de la température (T) pendant une heure de recuit sur l'hétérojonction PbS/Si.

- Recuit sous hydrogène, réalisé dans un réacteur à plasma (ALCATEL 600) à électrodes capacitives avec une fréquence $f = 13.56$ MHz. Dans ce cas la température était constante $T = 200^\circ\text{C}$, mais la durée de recuit était variable.

- Recuit sous plasma d'hydrogène dans le même réacteur que le recuit précédent mais à la température ambiante sous une pression de 0.09 mbar avec une puissance de 50 W en fonction du temps d'exposition au plasma.

Le tableau III-4 regroupe les différents traitements et leurs conditions ainsi que les substrats utilisés.

Type de traitement	Recuit sous plasma H ₂	Recuit sous hydrogène		Recuit sous air	
		N	N	P	N
Résistivité des substrats Ω.cm	75 - 125	75 - 125	16 - 20	75 - 125	1 - 6
Orientation des substrats	< 111 >	< 111 >	< 111 >	< 111 >	< 100 >
Nombre de couches PbS déposées	3	4	4	3	4
Configuration des contacts	Au - PbS InGa - Si	Ag - PbS InGa - Si	Ag - PbS InGa - Si	Au - PbS InGa - Si	Ag - PbS InGa - Si
Temps de recuit (min)	3 - 7- 10	30 - 60 90 - 120	30 - 60 90 - 120	60	60
Température de recuit (°C)	T° Ambiante	200	200	300 - 400 500 - 600	250 - 300 350

Tableau III-4 : Types des traitements et substrats utilisés

CHAPITRE 4

RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV-1 RECUIT SOUS PLASMA D'HYDROGENE

a) Caractéristiques I(V) de l'hétérojonction n-n

La figure IV-1 représente ces caractéristiques à 300°K, où la résistivité du Si varie entre 75 et 125 Ω .cm. Toutes ces jonctions montrent une excellente réctification qui s'approche de celle de diodes Schottky sur Si, notamment lorsque le temps du traitement du plasma augmente. D'après ces courbes on remarque que le courant direct augmente également avec le temps, mais la tension de rupture diminue. Ceci indique que la résistance série diminue avec le temps du plasma. Par conséquent l'hydrogène devrait introduire des défauts de type donneurs dans le PbS et augmente ainsi sa concentration des porteurs .

La figure IV-2 montre les caractéristiques I(V) tracées sur une échelle semi-logarithmique. Ces caractéristiques sont linéaires sur plusieurs décades de courant avec un facteur d'idéalités qui diminue lorsque le temps de traitement du plasma augmente. Ce facteur reste quand même élevé (tableau IV-1) indiquant que le mécanisme de conduction à basse tension est complexe.

Le courant de saturation (déduit à partir de l'intersection des caractéristiques avec l'axe de courant) ne varie pas beaucoup avec la durée de plasma (quoiqu'il augmente légèrement).

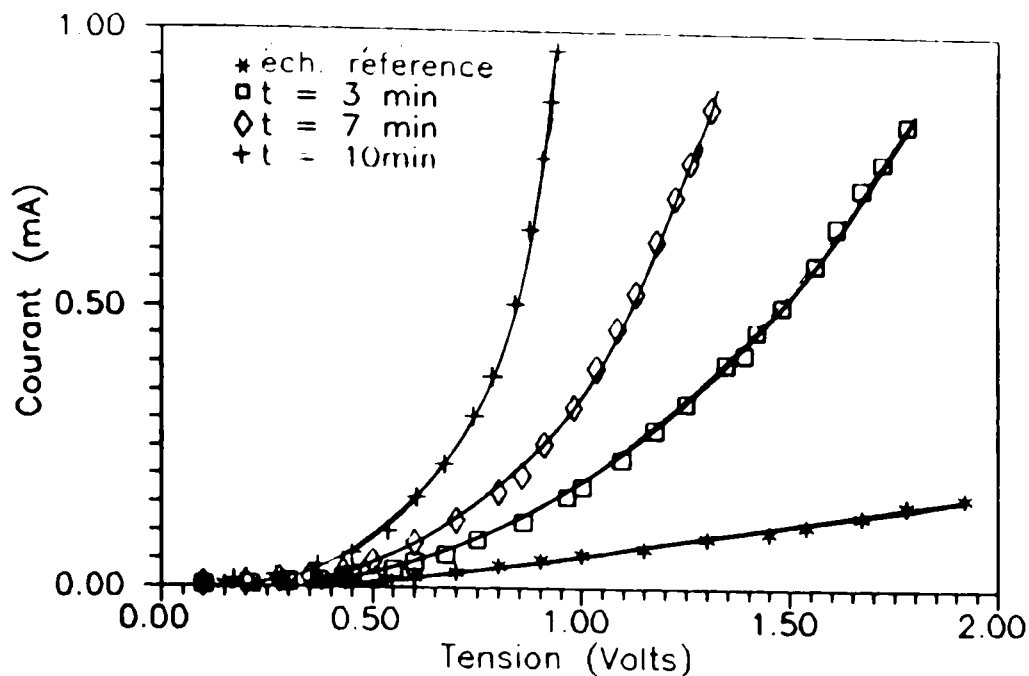


figure IV-1 : Influence du temps de recuit sous plasma d'hydrogène à la température ambiante sur les caractéristiques I(V) des hétérojonctions n-n Au-PbS/Si-InGa.

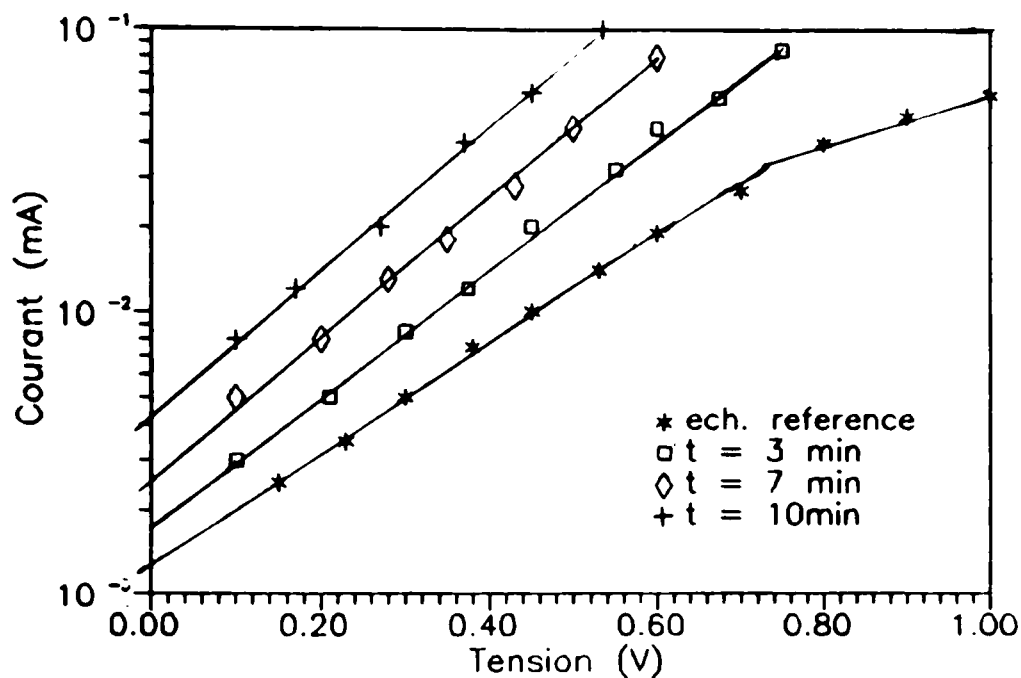


figure IV-2 : Caractéristiques I(V) sur échelle semi-logarithmique pour l'hétérojonction n-n Au-PbS/Si-InGa traité par plasma d'hydrogène.

b) Les caractéristiques C(V)

La figure IV-3 représente ces caractéristiques à 100 KHz et 1MHz pour différents temps de traitement par plasma. On remarque que la capacité augmente en fonction du temps de recuit sous plasma (figure 3a, 3b et 3c) surtout aux tensions négatives. A ces tensions, l'accumulation dans la couche de PbS devient de plus en plus difficile, puisque la concentration des porteurs dans le PbS augmente d'une façon considérable. Ces concentrations peuvent être estimées à partir des caractéristiques $1/C^2$ (V) pour les tensions positives (figure IV-4). La linéarité de ces courbes montre que les couches sont uniformément dopées. On remarque aussi que la tension de diffusion est indépendante de la fréquence, ce qui revient à dire que le modèle d'Anderson peut être bien appliqué. Il est à noter qu'à basse fréquence la capacité est plus grande puisque à ces fréquences il y a plus de niveaux profonds qui répondent au signal alternatif. Cependant, ces niveaux (la densité d'état d'interface) diminue avec l'augmentation du temps de plasma car la différence entre la capacité à haute fréquence et la capacité en basse fréquence diminue (figure IV-3). Ceci est confirmé également par la disparition du phénomène d'hystérésis qui caractérise la présence des états d'interface. Sur le tableau IV-1 nous avons regroupé les concentrations des porteurs, et les tensions de diffusion V_d . Ce tableau montre que la tension de diffusion augmente avec la durée de plasma, et prend des valeurs relativement élevées. Ces valeurs élevées peuvent être dues à la présence d'une région semi-isolante à l'interface par suite de passivation des défauts d'interface par l'hydrogène.

A l'opposé de ce qui a été observé dans le cas des diodes Schottky fabriquées sur Si [55], les défauts de type donneurs (hydrogène) font augmenter dans ce cas la hauteur de barrière.

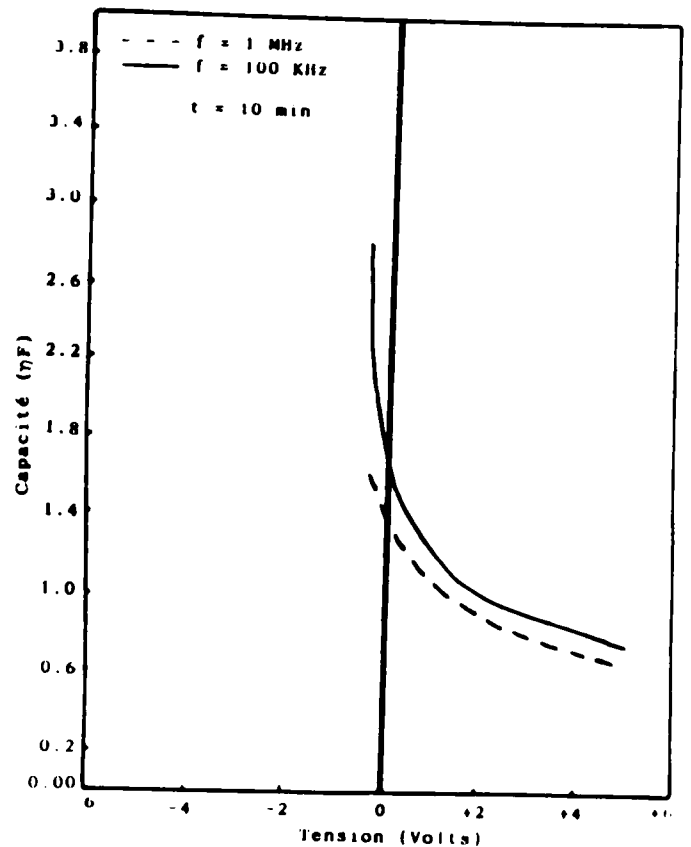
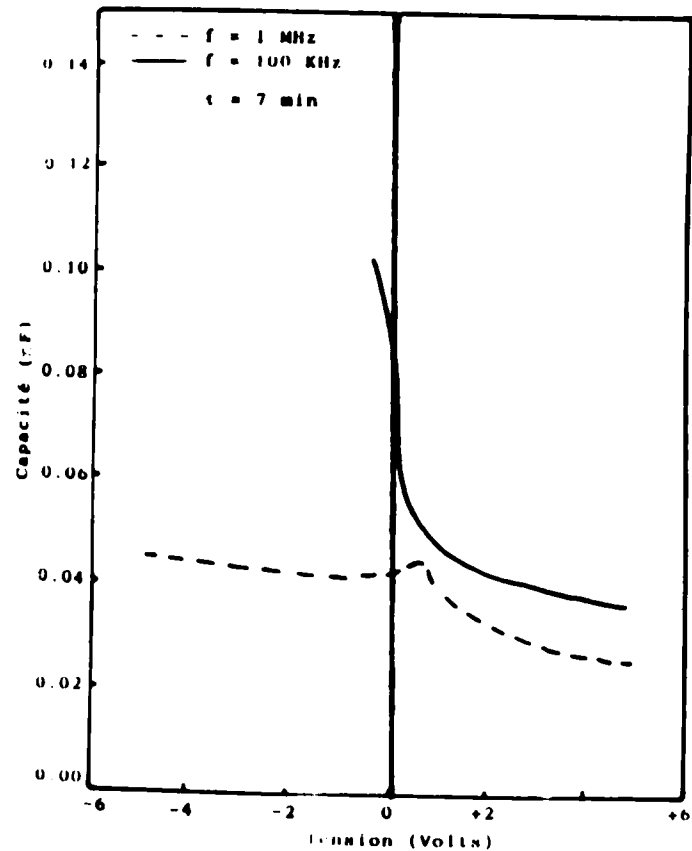
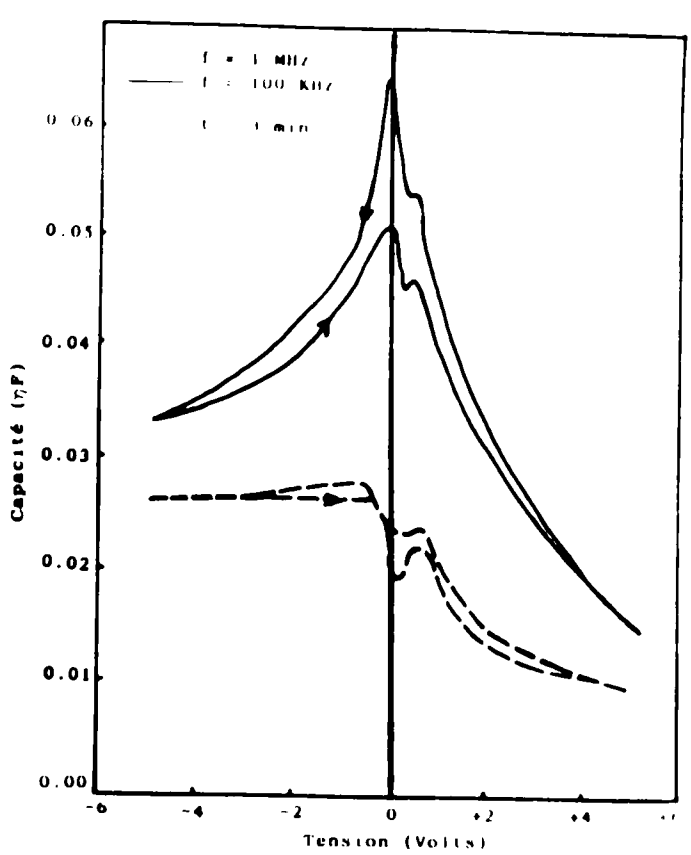
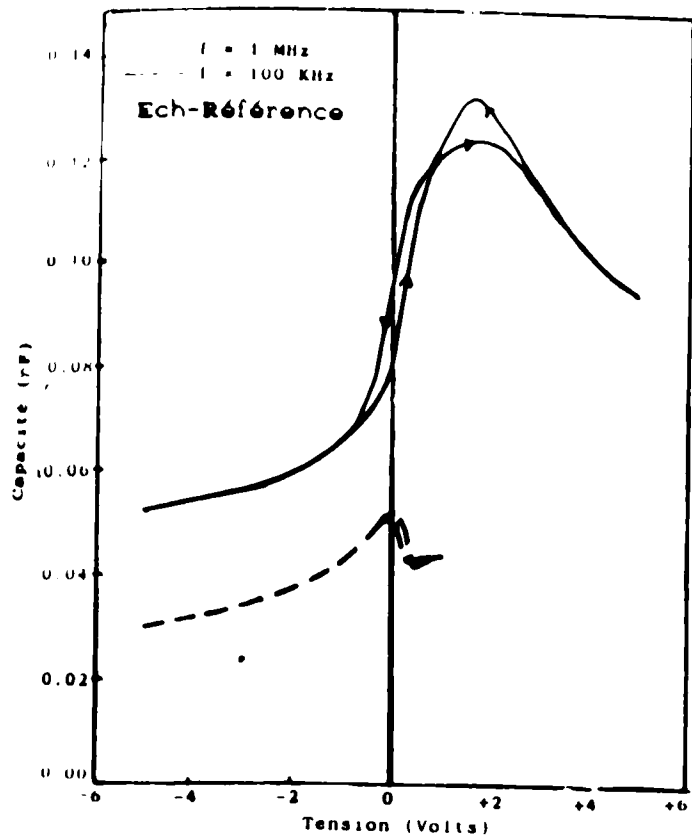


Fig IV-3 : Caractéristiques C(V) des hétérojonctions (n-n) Au-PbS/Si-InGa en fonction du temps de recuit sous plasma d'hydrogène à la température ambiante

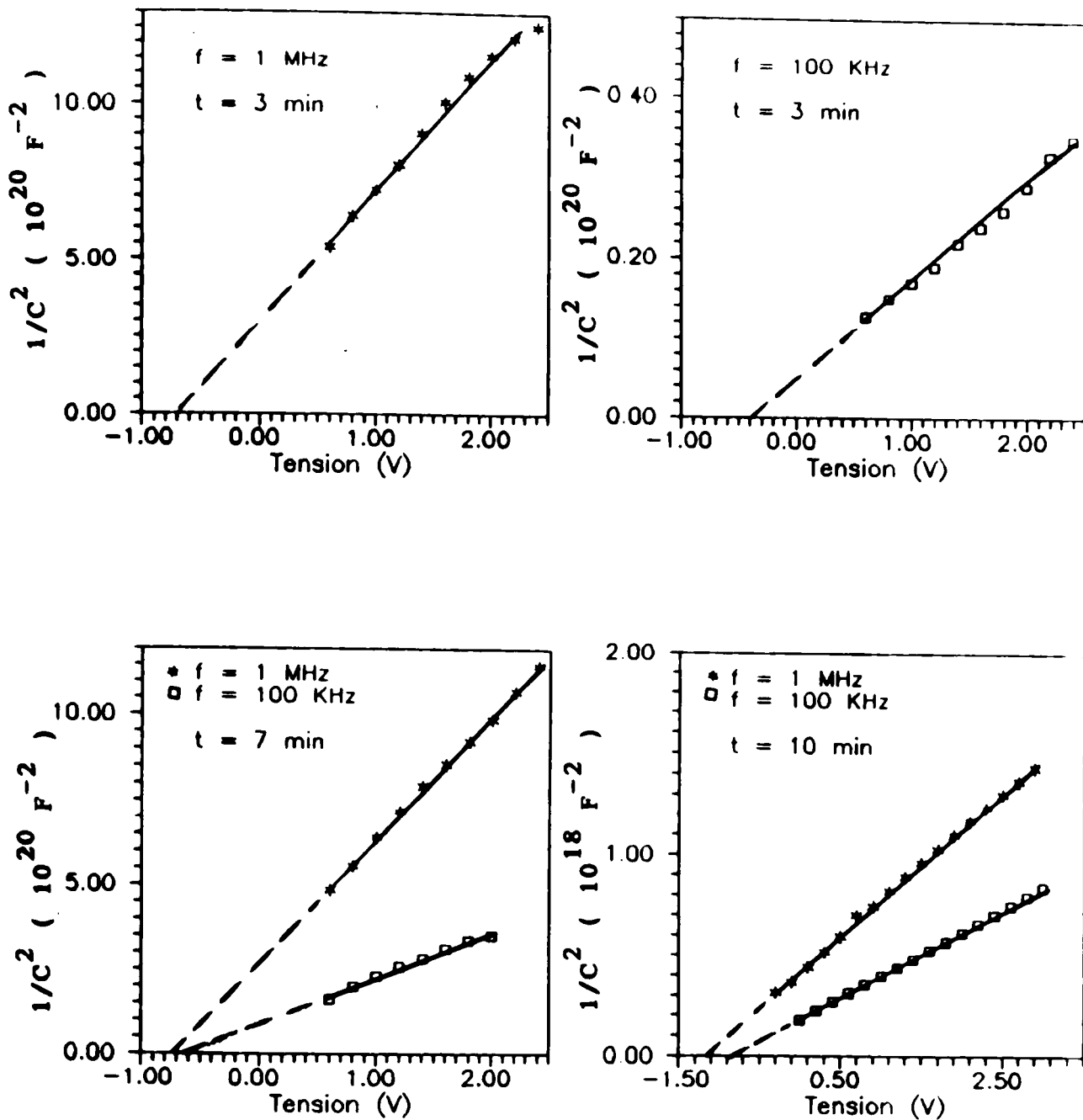


figure IV-4 : Caractéristiques $1/C^2$ (V) des hétérojonctions n-PbS/Si-n en fonction du temps d'exposition sous plasma d'hydrogène pour $f = 1 \text{ MHz}$ et 100 KHz .

Temps de recuit (min)	I _S (μA)	η	V _d (C-V) (V)	N (PbS) (cm ⁻³)
Référence	0.80	11.45	0.30	7.30 10 ¹²
3	1.6	9.23	0.70	1.68 10 ¹³
7	2.5	4.69	0.75	2.19 10 ¹³
10	4.4	2.86	1.1	2.30 10 ¹⁶

Tableau IV-1 Paramètres électriques de l'hétérojonction n-n Au-PbS/Si-InGa exposé au plasma Hydrogène.

c) Interprétation de la courbe d'analyse à la microsonde électronique

L'interaction des ions H^+ issus du plasma avec le PbS pourrait commencer tout d'abord par une étape d'adsorption au cours de laquelle l'hydrogène forme des liaisons covalentes avec Pb et S. Ensuite, une étape de décomposition avec formation de métal Pb et probablement de H_2S adsorbé sur la surface. Ceci explique le profil d'analyse à la microsonde montré sur la figure IV-5 et donnant le rapport Pb/S en fonction de la durée d'exposition sous plasma d'hydrogène.

En effet ce profil montre qu'au début il y a une augmentation du soufre par rapport au plomb en surface. Lorsque le temps augmente, le soufre continue à diffuser vers la surface et s'y accumule. On peut même observer une érosion couche par couche avec disparition du composé hydrogéné, comme il a été observé dans le cas du GaAs [56].

Par conséquent le profil décroît au dessous du rapport 0.5 montrant l'augmentation du soufre par rapport au plomb en surface, c'est à dire l'augmentation du plomb près de l'interface. Ceci est montré par la croissance des concentrations de porteurs déduite des courbes $C(V)$ puisque le plomb est considéré comme donneur dans le PbS.

La lente augmentation des porteurs aux premiers temps d'exposition est due probablement au parcours que les atomes d'hydrogène devraient effectuer à travers la couche de PbS (dont l'épaisseur est de l'ordre de $1 \mu m$) pour atteindre l'interface.

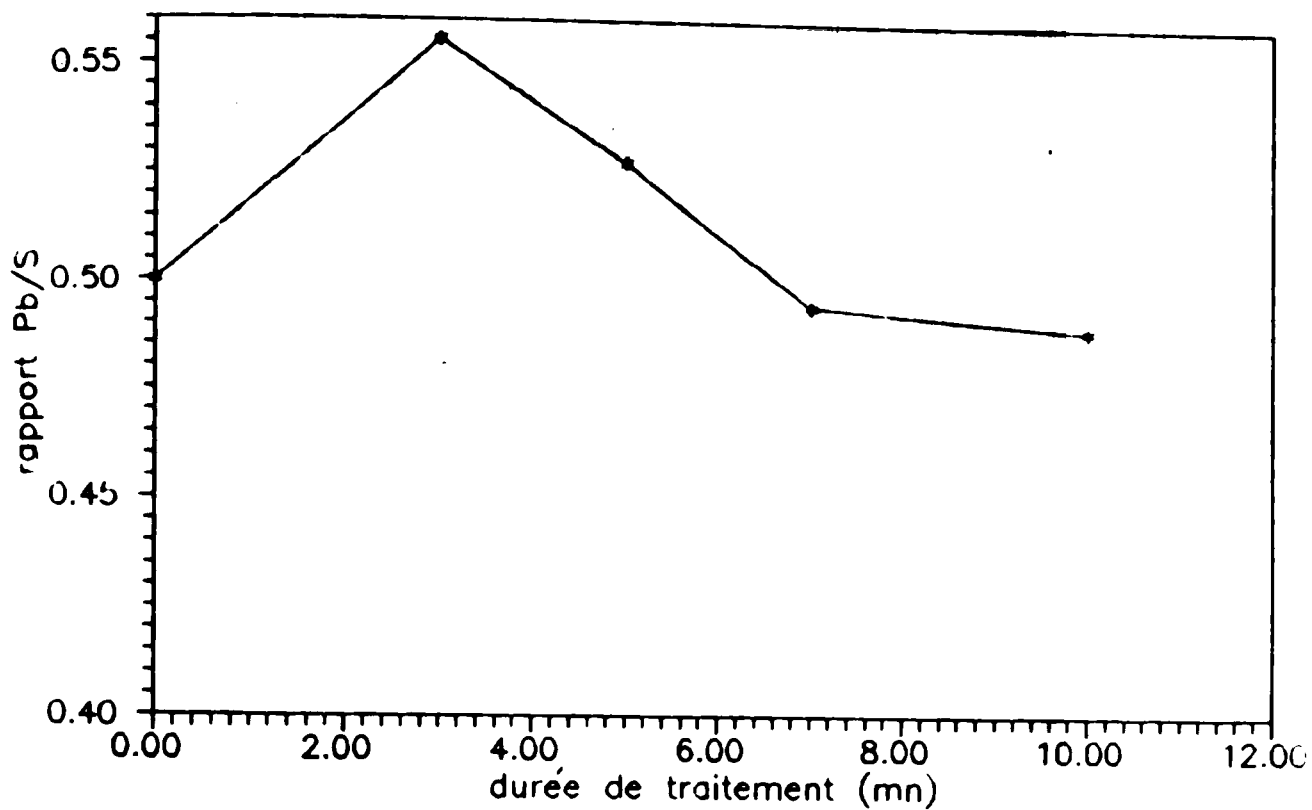


figure IV-5 : Rapport Pb/S analysé par microsonde électronique en fonction du temps de plasma.

d) Effet de la lumière sur les caractéristiques I(V)
de l'hétérojonction PbS/Si

d-1) l'effet de l'éclairage sur une jonction p-n

Dans une jonction les porteurs minoritaires se trouvant à une distance x de la zone de charge d'espace, diffusent jusqu'à l'intérieur de la zone où ils sont balayés par le champ électrique. Si une telle jonction est soumise à un faisceau de photons d'énergie $h\nu$ supérieure à la largeur de la bande interdite du semiconducteur, il y aura une génération supplémentaire de paires électrons-trous. Toutes les paires photogénérées à une longueur de diffusion supérieure à la zone de charge d'espace, vont attribuer au courant.

d-2) L'effet de la lumière blanche sur l'hétérojonction PbS/Si traité sous plasma d'hydrogène

L'effet d'un éclairage par la lumière blanche sur les courbes I(V) de ces hétérostructures (figure IV-6) montrent que le courant direct et inverse augmente dans le cas des échantillons traités pendant 3 et 7 min. Ceci peut être dû à une diminution de la résistance série.

Dans le cas de l'échantillon traité pendant 10 min, seul le courant inverse augmente car la caractéristique directe est analogue à une caractéristique Schottky.

e) Conclusion

Le traitement par plasma d'hydrogène augmente considérablement le nombre de porteurs de type n dans le PbS et le Si. En plus il passive d'une manière importante les défauts d'interfaces dans ce type d'hétérojonction.

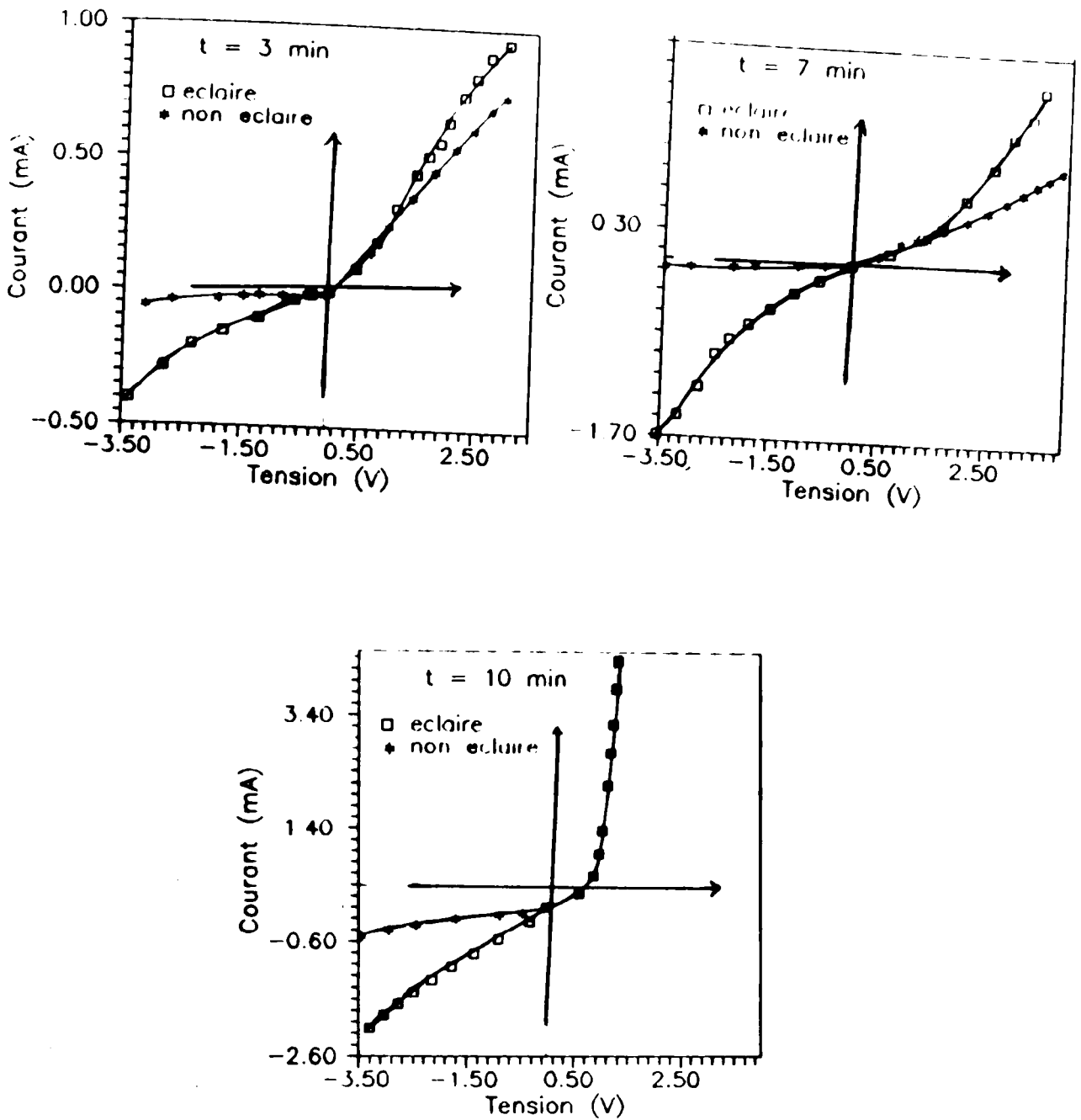


figure IV-6 : Effet de la lumière sur les caractéristiques $I(V)$ de l'hétérojonction $n\text{-PbS/Si-n}$, traité par plasma d'hydrogène.

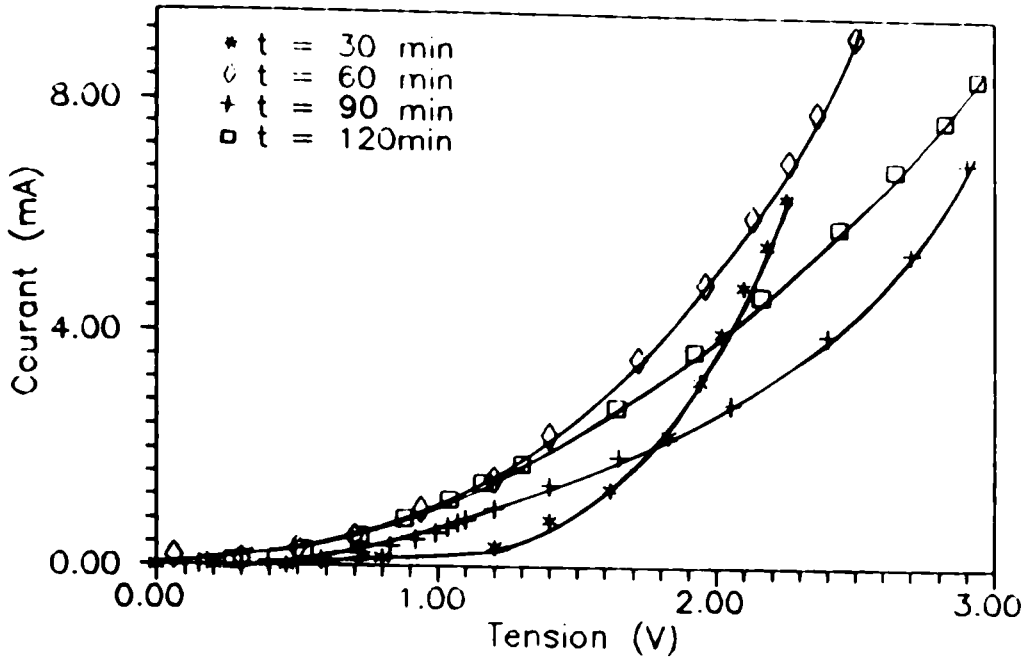
a) Caractéristiques I(V)

Les caractéristiques I(V) après traitement de recuit sous hydrogène à 200°C pour différents temps de recuit sont reportées sur la figure IV-7. On remarque que la barrière diminue à 60 min avec augmentation du courant. Cette barrière augmente ensuite à 90 min puis diminue de nouveau. Ce phénomène d'oscillation de barrière est observé dans les deux types de substrats de silicium utilisé.

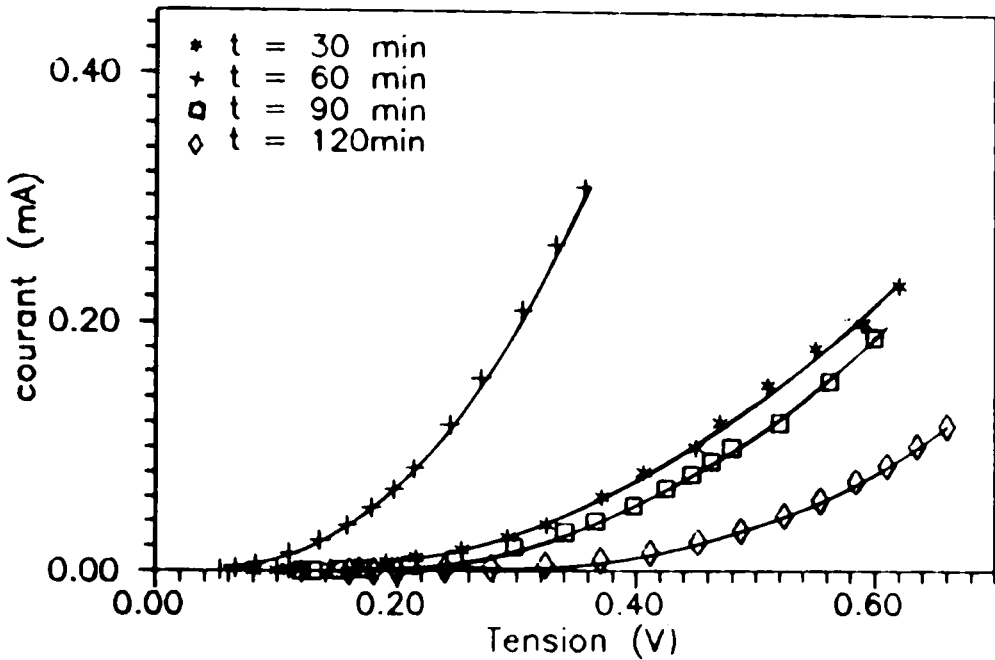
Le tracé de la caractéristique I(V) sur échelle semi-logarithmique donne un facteur d'idéalité η très grand dans le cas des hétéro jonctions n-n . Ce facteur comme les autres paramètres fluctue (figure IV-8a). Dans le cas des hétérojonctions n p, on observe deux mécanismes de conduction (figure IV-8b). Un mécanisme à basse tension avec un facteur d'idéalité voisin de 1, et un autre mécanisme à des tensions plus grandes ($V > 0.2$ Volt) avec un facteur η qui varie entre 3 et 5.

b) Caractéristiques C(V)

L'exploration des caractéristiques C(V) sur les figures IV-10 et IV-11 nous permet de dire qu'elles sont fortement dissymétriques, et aux tensions positives l'accumulation se produit dans le silicium dans les deux types d'hétérojonctions étudiés. Par contre la déplétion se produit dans le PbS dans le cas de l'hétérojonction de type n-n. Alors que c'est l'inverse qui se produit dans l'hétérojonction de type n-p.

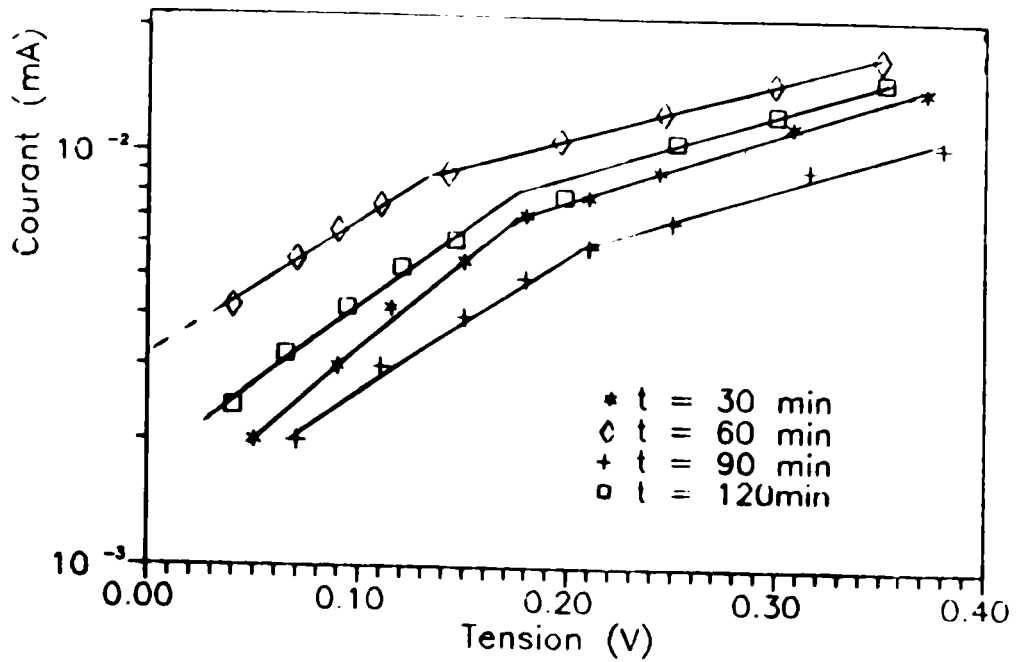


a) Hétérojonction n-n

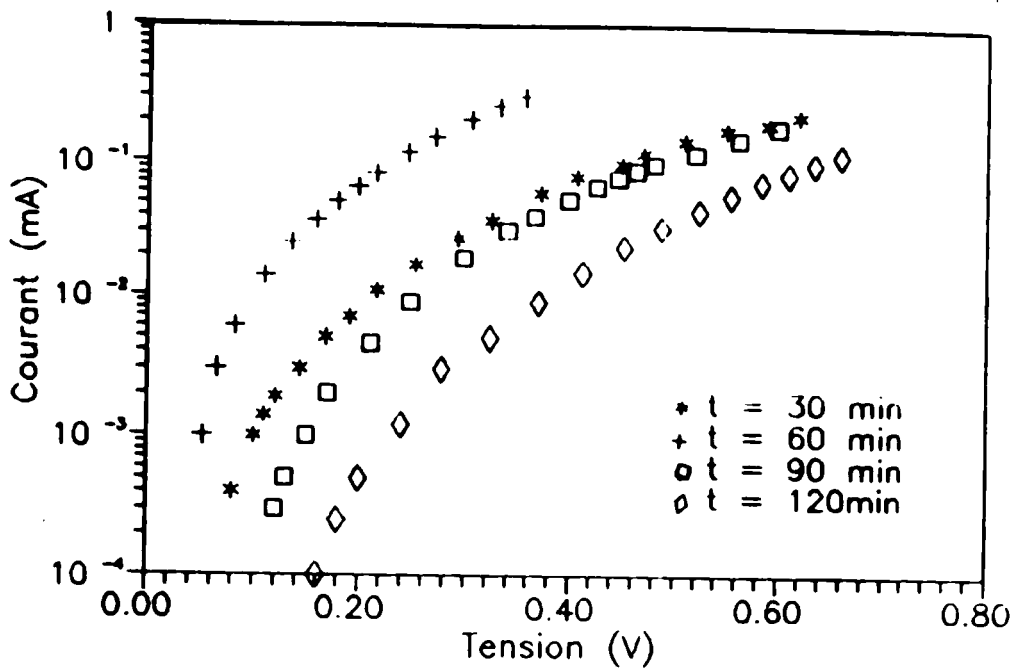


b) Hétérojonction n-p

figure IV-7 : Influence du temps de recuit sous hydrogène à la température $T = 200^\circ\text{C}$ sur les caractéristiques $I(V)$ des hétérojonctions Ag-PbS/Si-InGa



a) Hétérojonction n-n



b) Hétérojonction n-p

figure IV-8 : Caractéristiques I(V) sur échelle semi-logarithmique de l'hétérojonction Ag-PbS/Si-InGa traité par l'hydrogène.

La dissymétrie des courbes $C(V)$ est due à la différence de dopage entre les couches de PbS et le substrat de silicium. Sur la figure IV-9, on remarque que la désertion se produit beaucoup plus rapidement dans les couches de PbS (côté positif) que dans le substrat de Silicium de résistivité élevée (75-125 Ω .cm). Ceci prouve que la résistivité des couches de PbS est relativement faible, et que les concentrations des porteurs dans ces couches augmentent après introduction d'hydrogène.

Les caractéristiques $1/C^2(V)$ pour l'hétérojonction de type n-n sont constituées de deux droites. L'une aux faibles tensions correspond aux concentrations des porteurs près de l'interface (d'après le tableau IV-3 et 4, ces concentrations sont faibles). L'autre (aux tensions élevées) correspond aux fortes concentrations en volume. A $t = 90$ min les deux concentrations deviennent presque égaux (figure IV-11C). Ce qui est intéressant dans ce genre de traitement, c'est la guérison des états d'interface. En effet, on remarque sur les figures IV-9 et IV-10 que le décalage des courbes $C(V)$ par rapport à zéro volt diminue lorsque le temps de recuit augmente. Toutes les courbes des deux figures précédentes se décalent vers les tensions positives. Ceci montre que l'hydrogène élimine les défauts d'interface qui sont chargés négativement dans l'hétérostructure n-n, et crée des états chargés positivement dans les hétérostructures de type n-p.

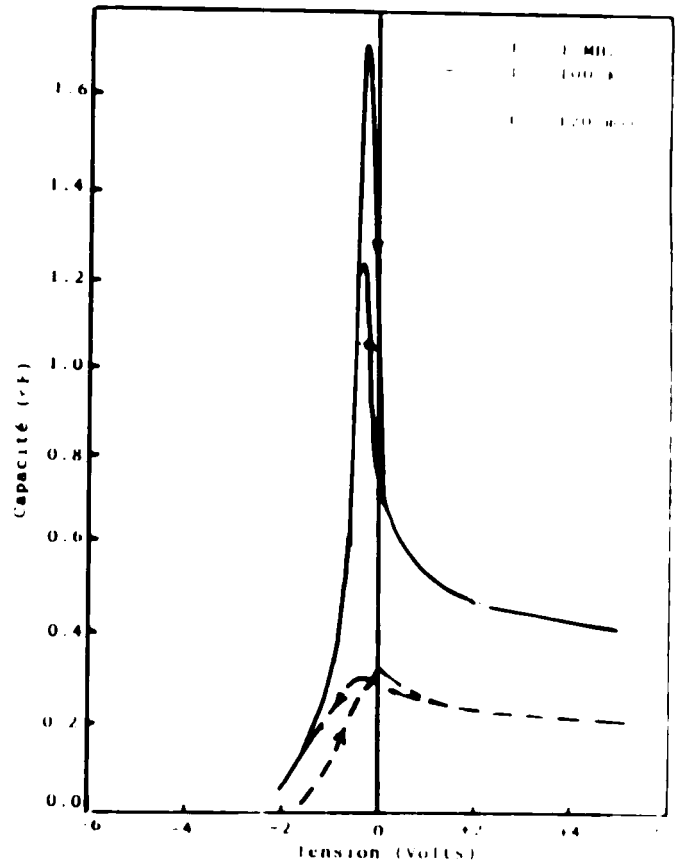
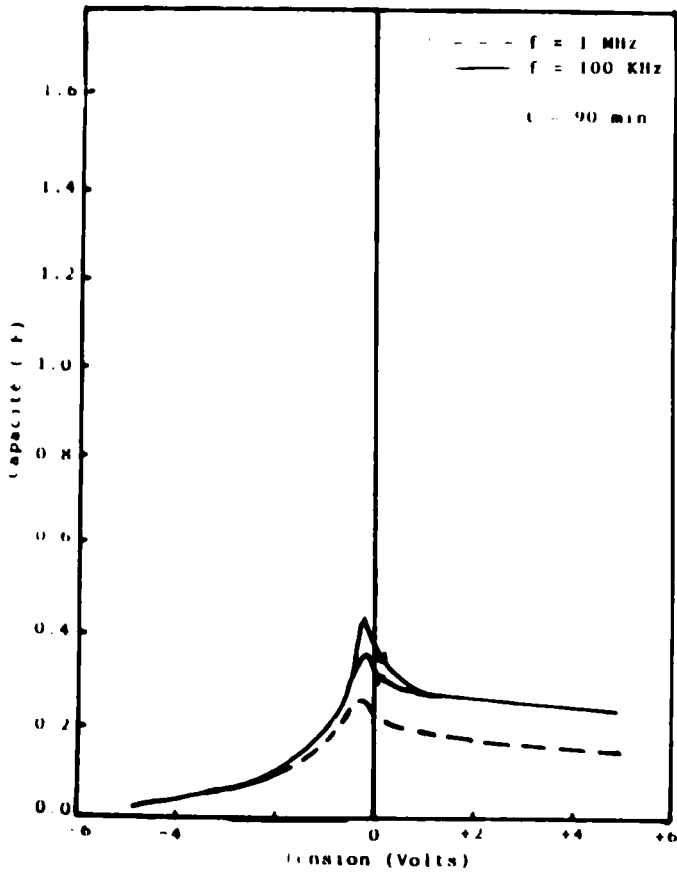
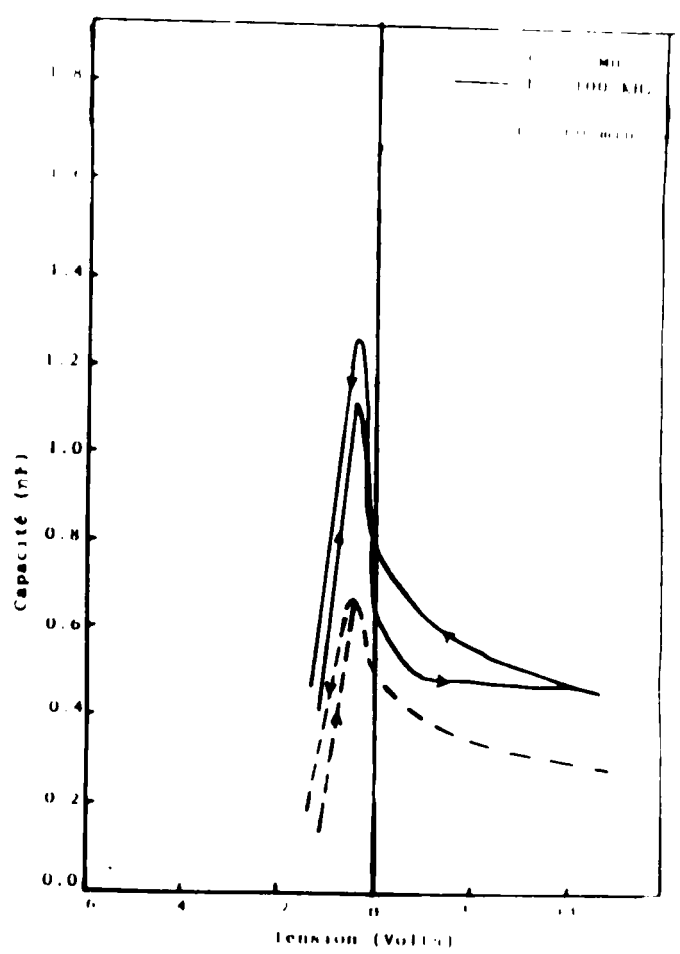
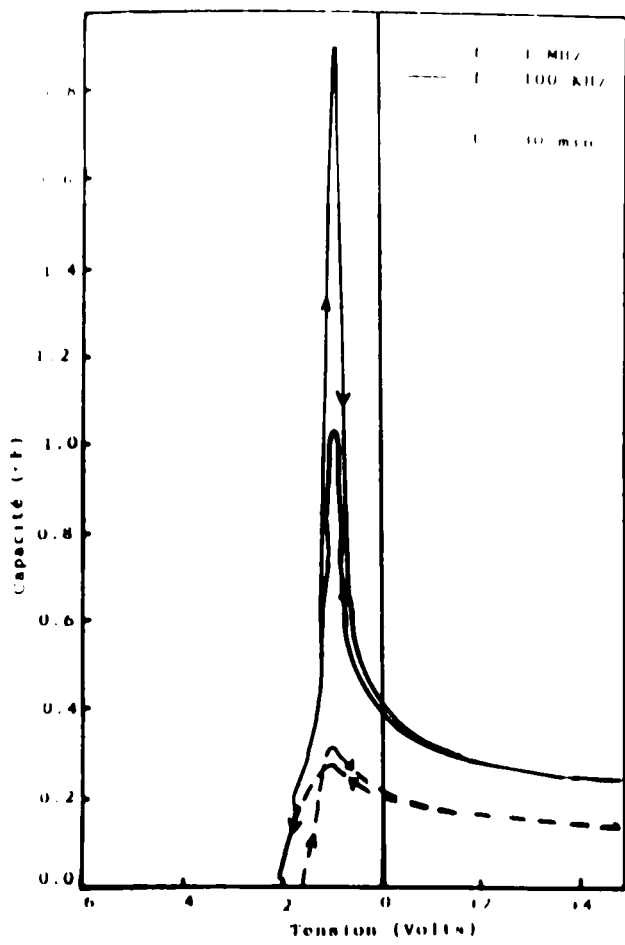


Figure IV-9 : Caractéristiques $C(V)$ de l'hétérojonction n-n Ag-PbS/Si-InGa en fonction de la durée de traitement sous hydrogène pour $f = 1 \text{ MHz}$ et 100 KHz .

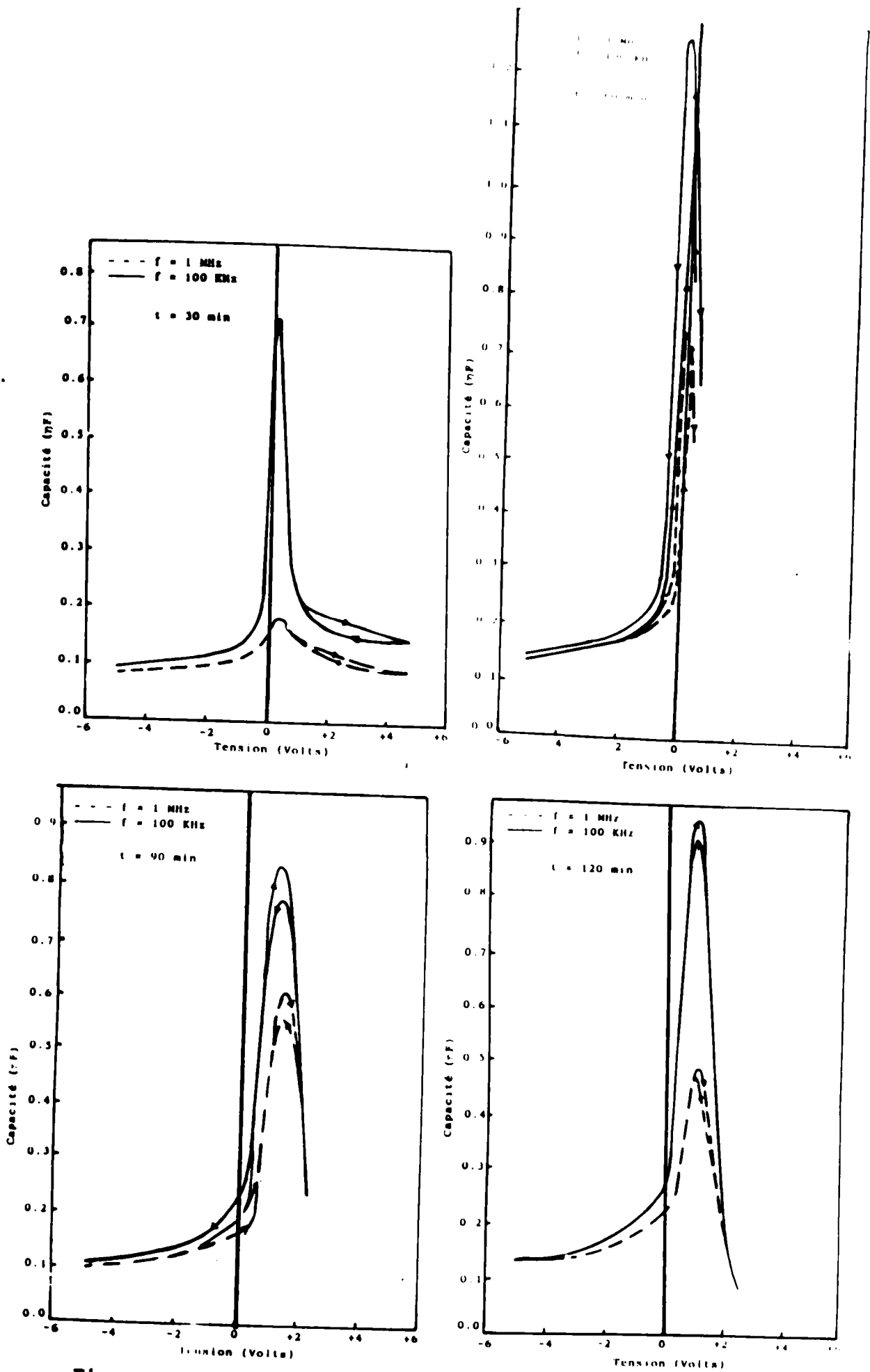


Figure IV-10: Caractéristiques C(V) de l'hétérojonction n-p Ag-PbS/Si-InGa en fonction de la durée de traitement sous hydrogène pour $f = 1$ MHz et 100 KHz

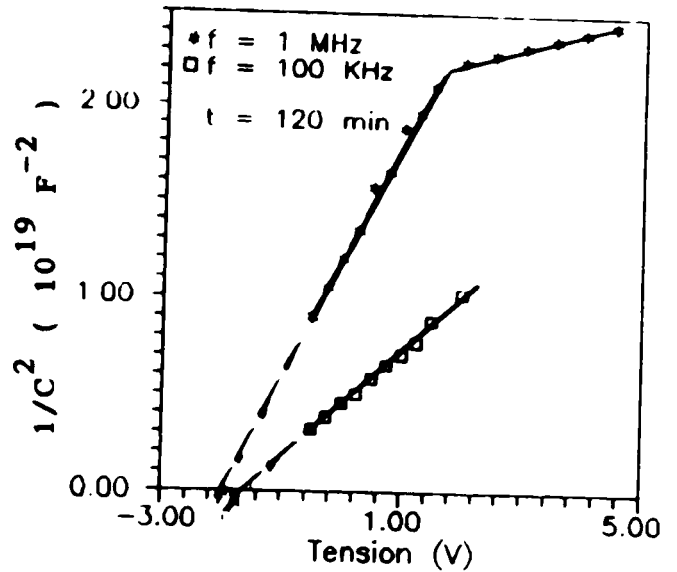
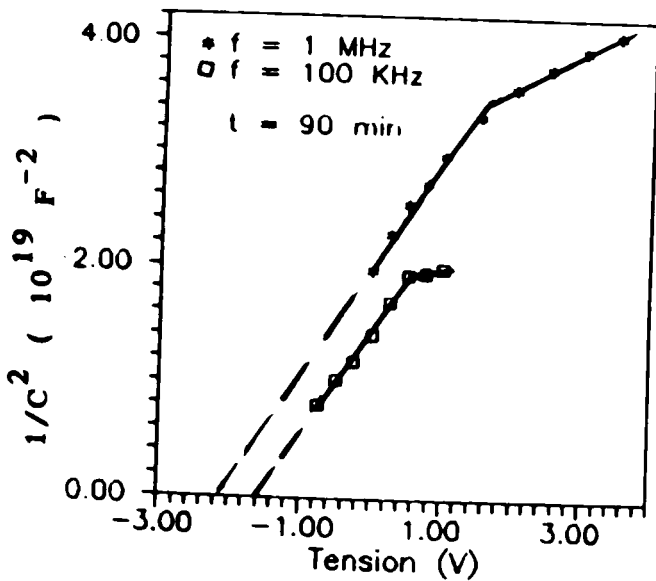
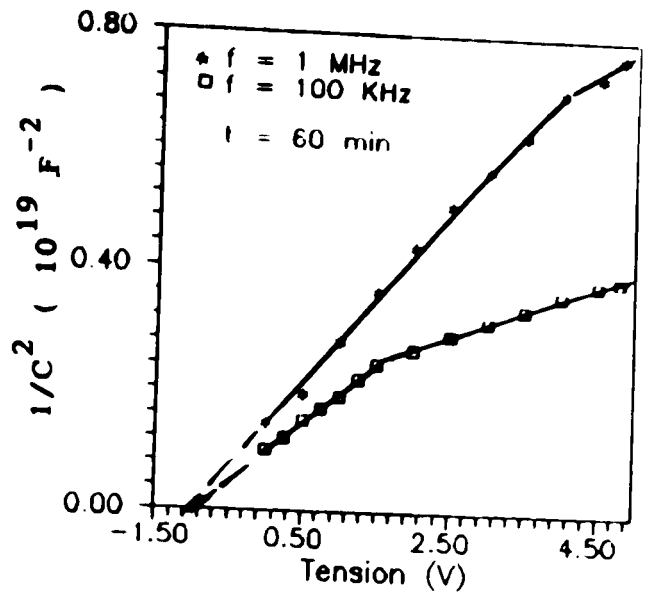
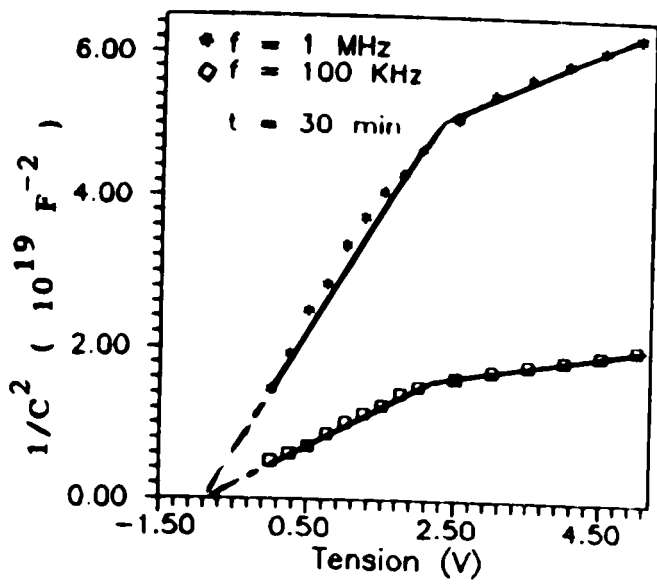


figure IV-11 : Caractéristiques $1/C^2$ (V) des hétérojonctions n-PbS/Si-n en fonction du temps de traitement sous hydrogène pour $f = 1 \text{ MHz}$ et 100 KHz .

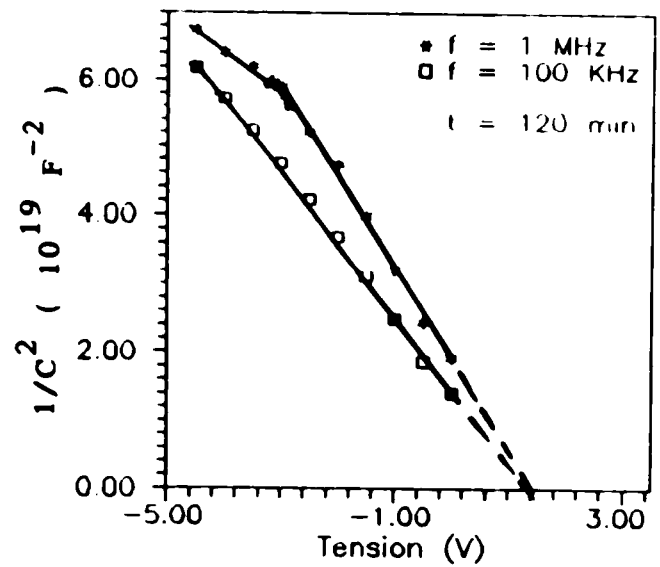
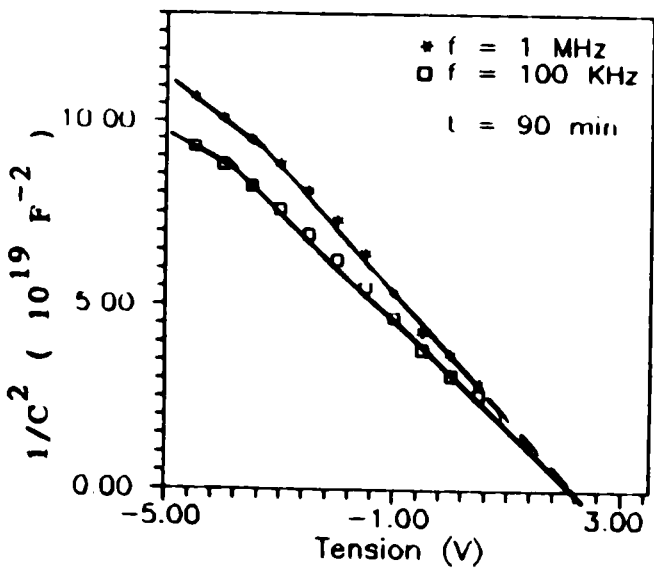
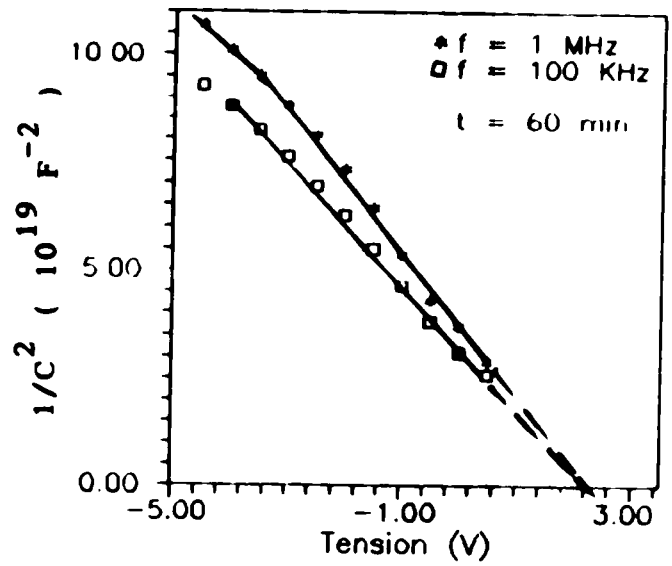
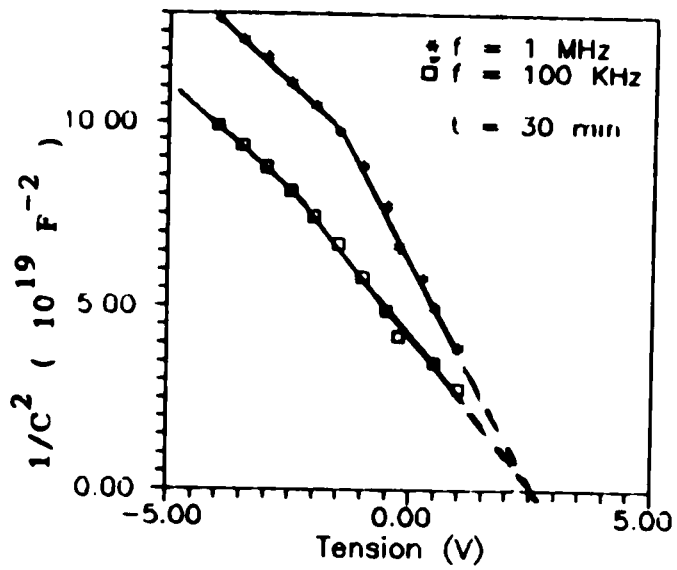


figure IV-12 : Caractéristiques $1/C^2$ (V) des hétérojonctions n-PbS/Si-p, en fonction du temps de traitement sous hydrogène pour $f = 1 \text{ MHz}$ et 100 KHz .

Temps de recuit (min)	I_s (μA)	η	V_d (C-V) (V)	N (PbS) (cm^{-3})
30	1.5	4.15	0.80	$8.07 \cdot 10^{14}$
60	4.8	6.30	1.10	$5.12 \cdot 10^{15}$
90	2.5	8.00	2.20	$8.97 \cdot 10^{14}$
120	1.5	9.23	2.00	$1.26 \cdot 10^{15}$

Tableau IV-2 : Paramètres électriques de l'hétérojonction n-n Ag-PbS/Si-InGa traitée par recuit sous Hydrogène. (Résistivité du Si = 75 -125 $\Omega.cm$)

Temps de recuit (min)	I_s (μA)	η	V_d (C-V) (V)	N (PbS) (cm^{-3})
30	0.05	1.65	2.50	$3.90 \cdot 10^{14}$
60	0.09	0.87	2.40	$5.65 \cdot 10^{14}$
90	0.003	1.52	2.40	$3.67 \cdot 10^{14}$
120	0.003	1.26	1.40	$7.08 \cdot 10^{14}$

Tableau IV-3 : Paramètres électriques de l'hétérojonction n-p Ag-PbS/Si-InGa traitée par recuit sous Hydrogène. (Résistivité du Si = 16 - 20 $\Omega.cm$)

En conclusion, les hétérojonctions de type n-n après recuit sous hydrogène sont graduelles. L'hydrogène passive les défauts d'interface dans le type n-n et crée des états positifs dans le type n-p. Un temps de recuit de 60 min donne la plus faible barrière, tandis qu'un temps de 120 min donne la plus grande barrière.

Un facteur d'idéalité voisin de 1 est obtenu dans le cas d'une hétérojonction de type n-p.

Le recuit sous hydrogène agit sur la couche de PbS ainsi que sur le silicium, puisque tous les deux sont exposés à l'hydrogène. On pense que c'est pour cela que le comportement des caractéristiques électriques est relativement compliqué. La compréhension exacte de ce comportement nécessite d'autres investigations.

VI-3 RECUIT SOUS AIR

VI-3-1 HETEROJONCTION de type Ag-PbS/Si-InGa

(Résistivité de Si , 1 6 Ω .cm)

a) Caractéristiques I(V)

Les caractéristiques I(V) dans ce cas se comportent d'une manière opposée au comportement dans le cas de traitement sous hydrogène. La figure IV-13 montre que lorsque la température de recuit augmente, la barrière et la résistance série augmente. Deux mécanismes de conduction opèrent dans ces hétérostructures, l'une à des tensions inférieures à 0.2 Volts avec un facteur de qualité voisin de 4, l'autre à des tensions plus grandes que 0.2 volt avec un facteur de qualité de l'ordre de 10 (figure IV-14). L'oxygène introduit des accépteurs et diminue ainsi le nombre des porteurs dans le PbS.

b) Caractéristiques C(V)

Sur les caractéristiques C(V) on observe une forte dissymétrie montrant bien la grande différence de dopage entre la couche et le substrat (figure IV-15). La capacité minimale pour les tensions positives reste pratiquement inchangée. Ceci montre que la zone de déplétion dans le Si reste invariable avec la température de recuit. La charge d'état d'interface reste également inchangée parce que les courbes ne se décalent pas comme dans le cas de traitement sous hydrogène. Les concentrations de porteurs mesurées dans le Si sont de même ordre de grandeur que celle calculée à partir de la résistivité (tableau IV-4).

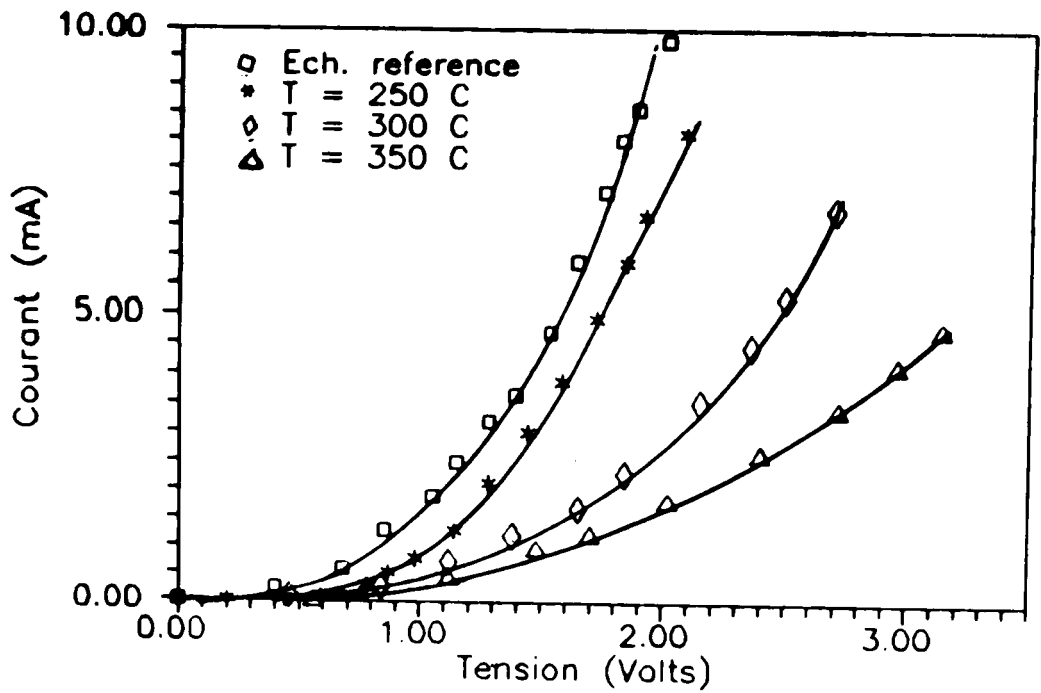


figure IV-13 : Influence de la température de recuit sous air pendant une heure sur les caractéristiques I(V) des hétérojonctions n-n (Ag-PbS/Si-InGa). (Résistivité du Si = 1 - 6 Ω .cm)

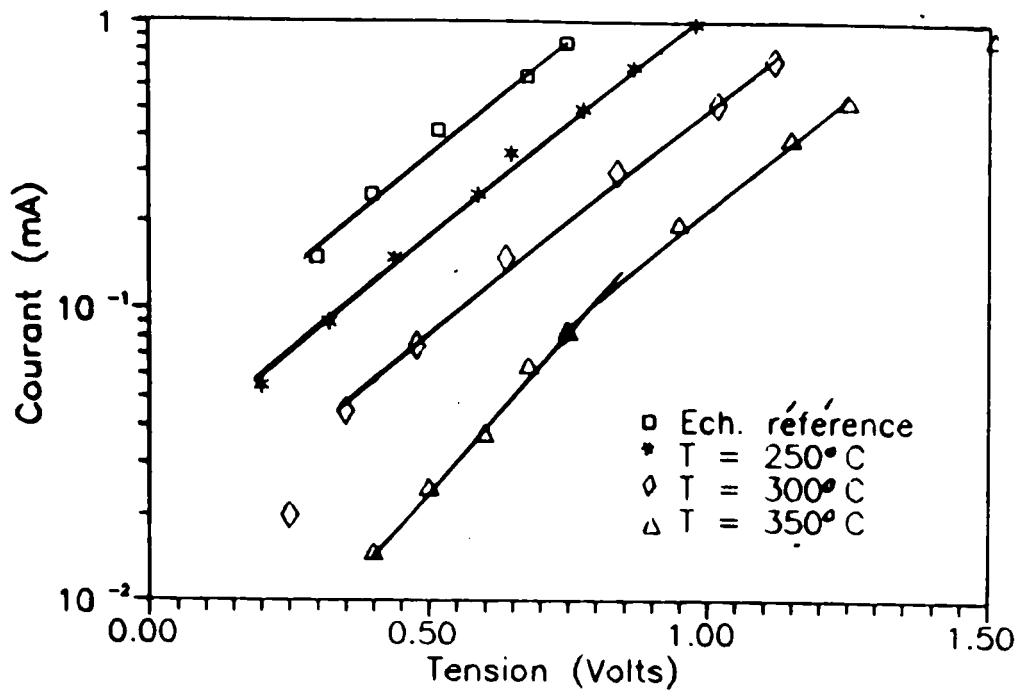


figure IV-14 : Caractéristiques I(V) sur échelle semi-logarithmique de l'hétérojonction n-n Ag-PbS/Si-InGa traité par recuit sous air (Résistivité du Si = 1 - 6 Ω .cm)

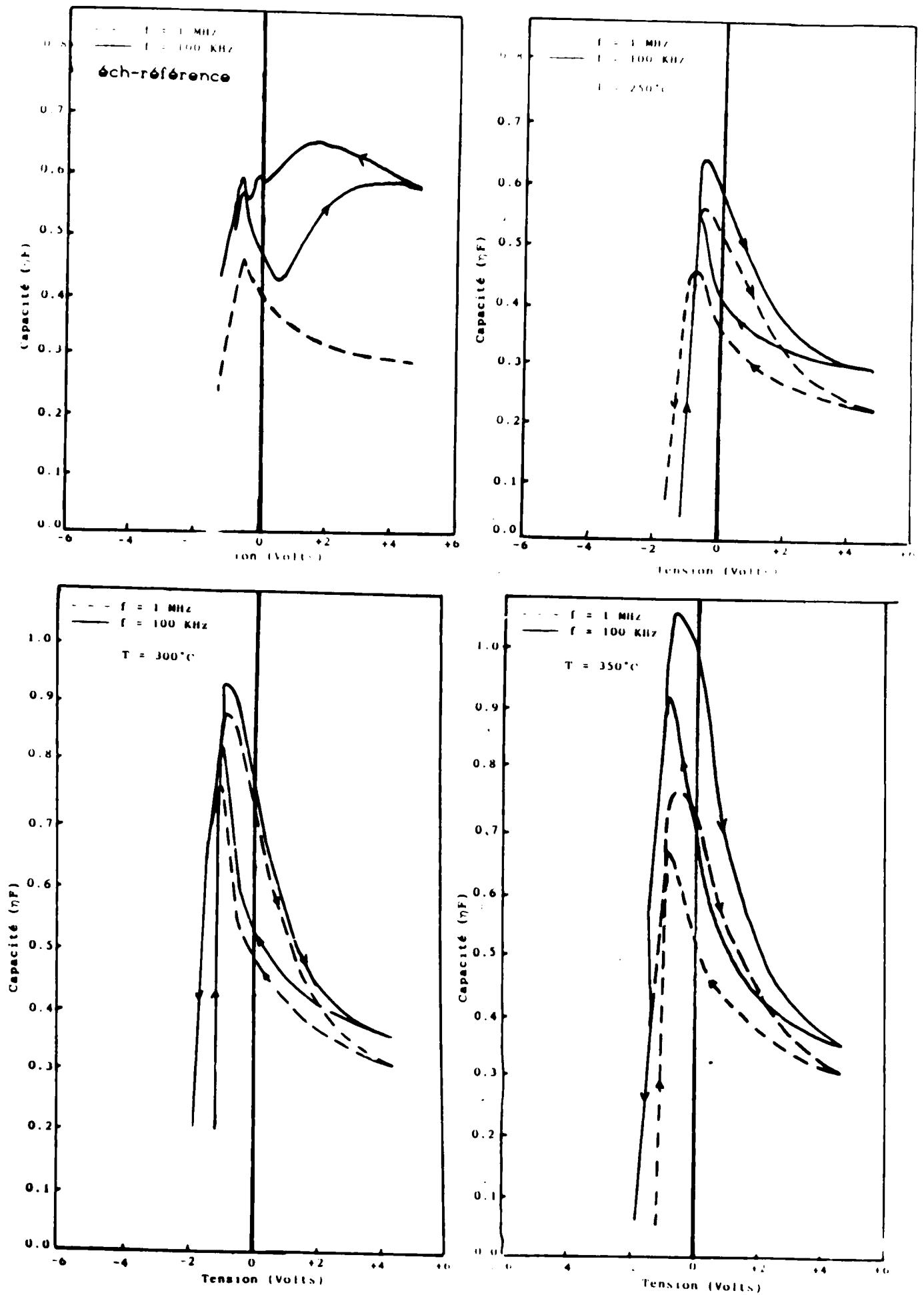


Figure IV-15 : Caractéristiques C(V) de l'hétérojonction n-n Ag-PbS/Si-InGa en fonction de la température de recuit sous air pour $f = 1\text{ MHz}$ et 100 KHz . (Résistivité du Si = $1 - 6\ \Omega\cdot\text{cm}$)

Les caractéristiques $1/C^2(V)$ montrent que généralement les hétérojonctions sont graduelles. Puisque deux droites sont observées, l'une à basse tension indiquant une diminution des porteurs près de l'interface probablement par l'introduction des accepteurs même avant recuit.

En effet la non linéarité est observée même dans le cas de l'échantillon non traité. La tension de diffusion diminue avec la température de recuit, atteint un minimum à 300°C puis augmente. Les grandes valeurs des tensions de diffusions témoignent parfois de l'existence d'une zone semi-isolante près de l'hétérojonction.

Température de recuit (K)	I_s (ηA)	η	V_d (C-V) (V)	N (V^+) (cm^{-3})
Référence	0.6	4.22	2.70	$1.61 \cdot 10^{16}$
250	0.6	4.47	0.90	$1.94 \cdot 10^{15}$
300	0.22	4.40	0.50	$5.38 \cdot 10^{15}$
350	0.50	4.03	0.85	$3.88 \cdot 10^{15}$

Tableau IV-4 : Paramètres électriques de l'hétérojonction n-n Ag-PbS/Si-InGa traité par recuit sous air. (Résistivité du Si = 16 - 20 $\Omega.cm$)

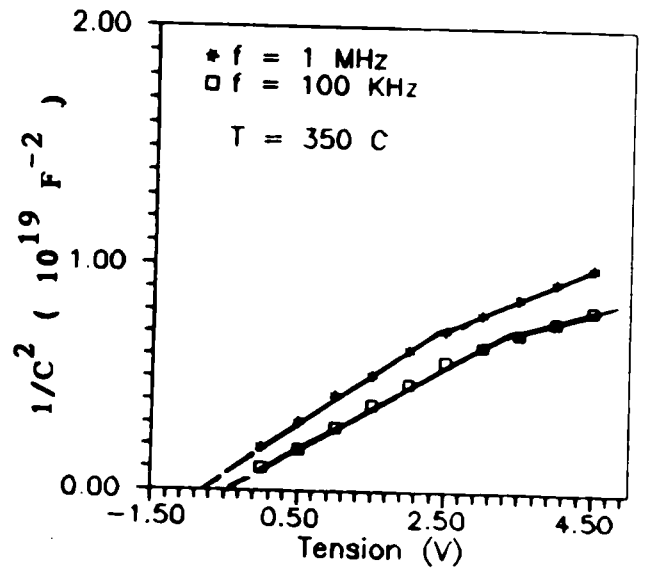
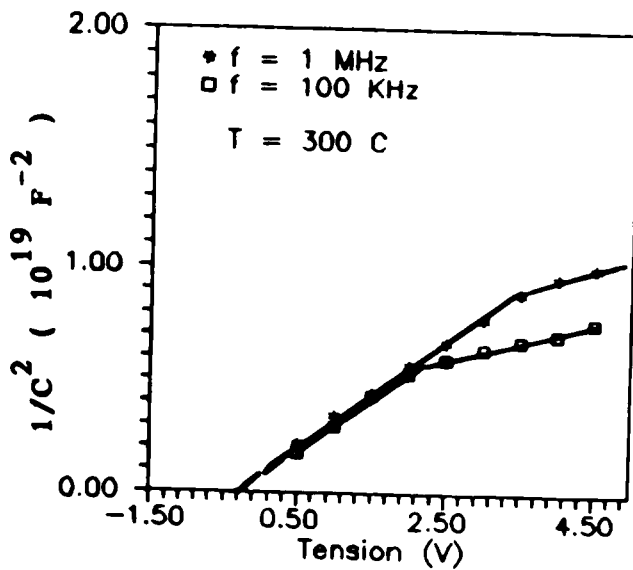
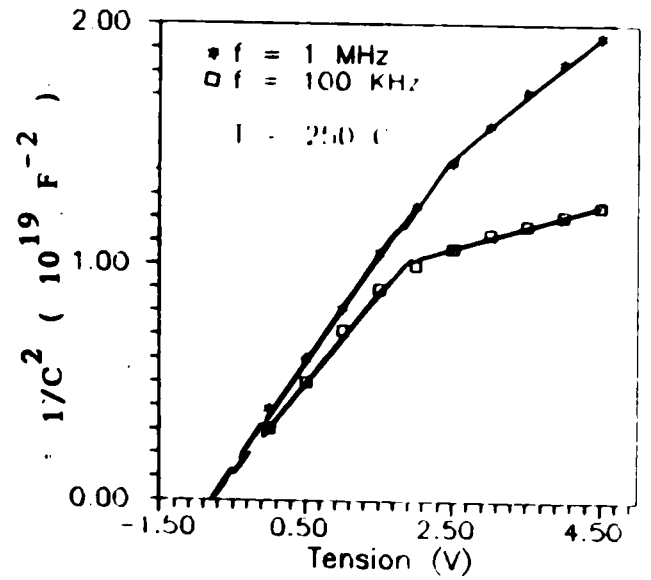
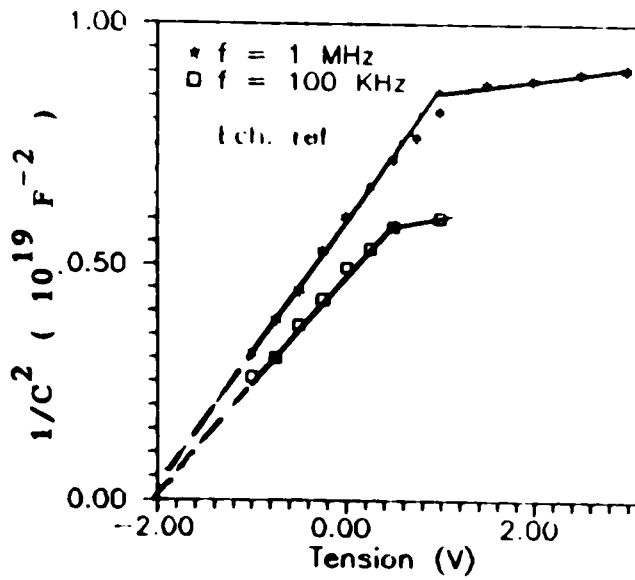


figure IV-16 : Caractéristiques $1/C^2(V)$ des hétérojonctions n-n Ag-PbS/Si-InGa en fonction de la température de recuit sous air pour $f = 1$ MHz et 100 KHz. (Résistivité du Si = $1 - 6 \Omega.cm$)

3-2 HETEROJONCTION n-n DE TYPE Au-PbS/Si-InGa

(résistivité de Si $\rho = 75 - 125 \cdot \Omega \cdot \text{cm}$)

a) Caractéristiques I(V)

Ici également le courant direct diminue avec l'augmentation de la température de recuit (figure IV-17). Mais il reste très faible à cause de l'augmentation de la résistance série manifestée par l'augmentation de la résistivité de Si.

Le facteur d'idéalité est voisin de 4 (figure IV-18) comme dans le cas précédent, ce qui montre que le mécanisme de conduction est le même pour les deux types d'hétérojonctions à basse tension. Pour les hautes tensions, le facteur d'idéalité est plus grand à cause de la résistance série (tableau IV-6).

b) Caractéristiques C(V)

Les caractéristiques C(V) des hétérojonctions de type Au-PbS/Si-InGa avec des substrats de Si dont la résistivité varie entre 75 et 125 $\Omega \cdot \text{cm}$ sont données en fonction de la température de recuit sur la figure IV-17. Ces caractéristiques présentent deux branches de déplétion à peu près au même niveau de capacité. Ceci nous donne une indication sur l'ordre de grandeur de dopage des couches de PbS. Nous pouvons affirmer que ce dopage est voisin de celui du substrat, c'est à dire de l'ordre de 10^{13} donneurs/cm³ (tableau IV-5). La branche du côté des tensions positives correspond à la déplétion dans la couche de PbS et l'autre branche située du côté des tensions négatives correspond à la déplétion dans le Si. On note, cependant qu'à 600°C la déplétion totale est atteinte beaucoup plus rapidement, cela veut dire que la concentration des porteurs dans cette couche augmente ou que son épaisseur diminue.

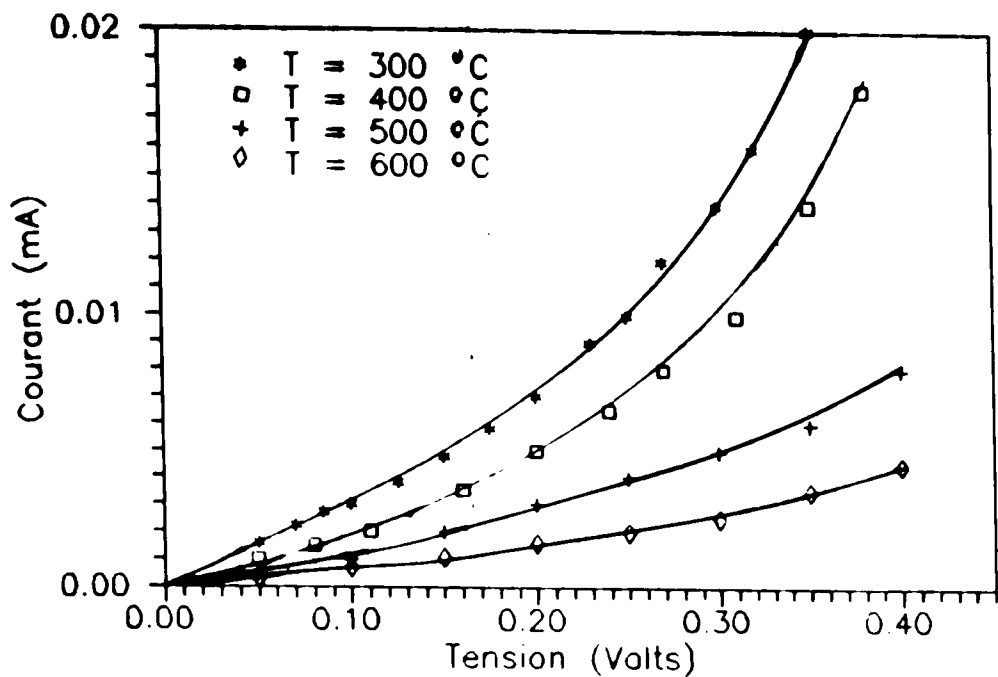


figure IV-17 : Influence de la température de recuit sous air pendant une heure sur les caractéristiques I(V) des hétérojonctions n-n (Au-PbS/Si-InGa). (Résistivité du Si = 75 - 125 Ω .cm)

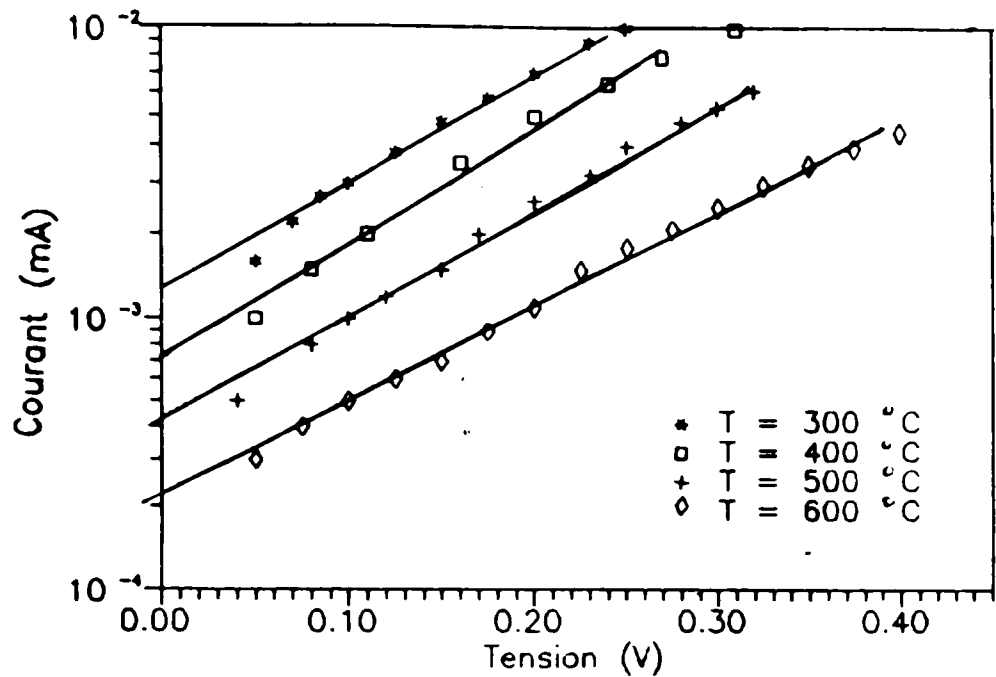


figure IV-18 :Caractéristiques I(V) sur échelle semi-logarithmique de l'hétérojonction n-n Ag-PbS/Si-InGa traité par recuit sous air (Résistivité du Si = 75 - 125 Ω .cm)

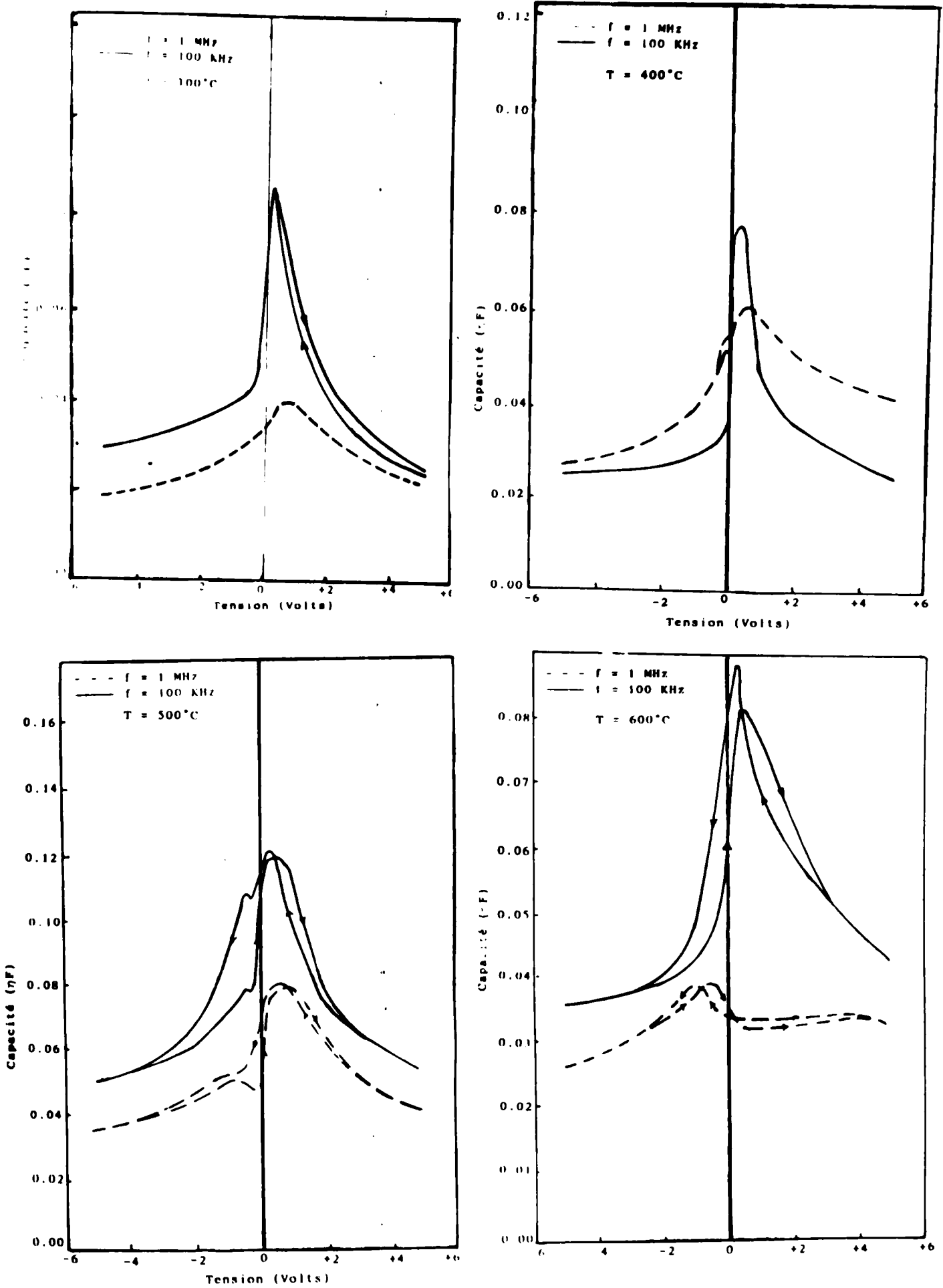
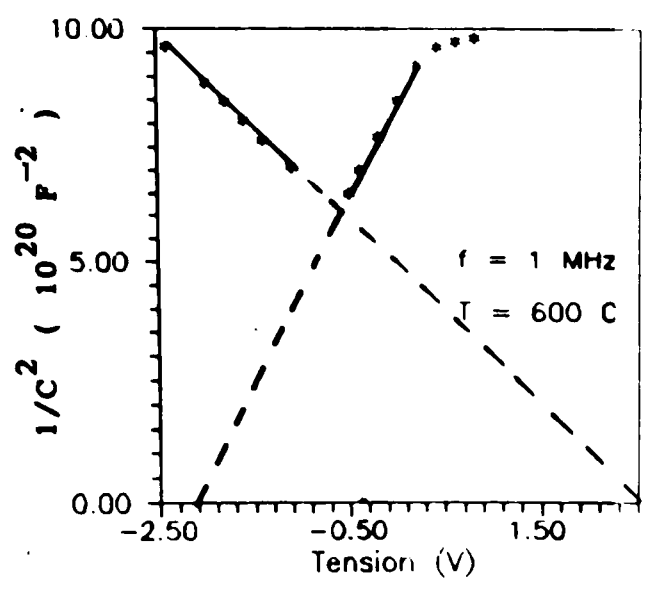
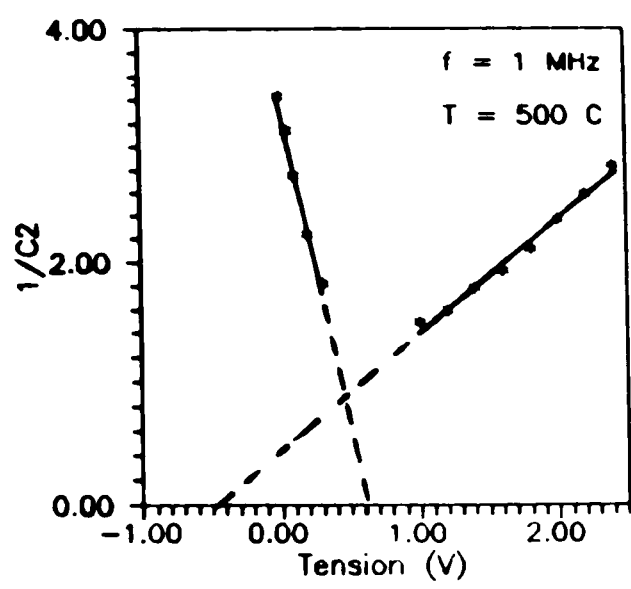
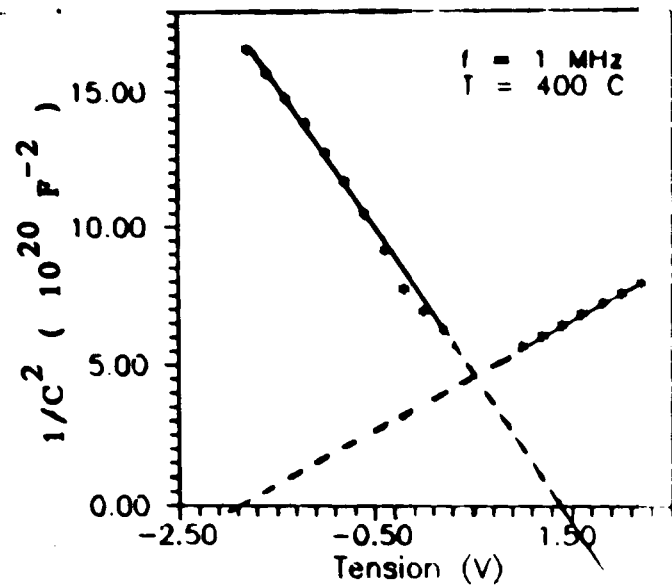
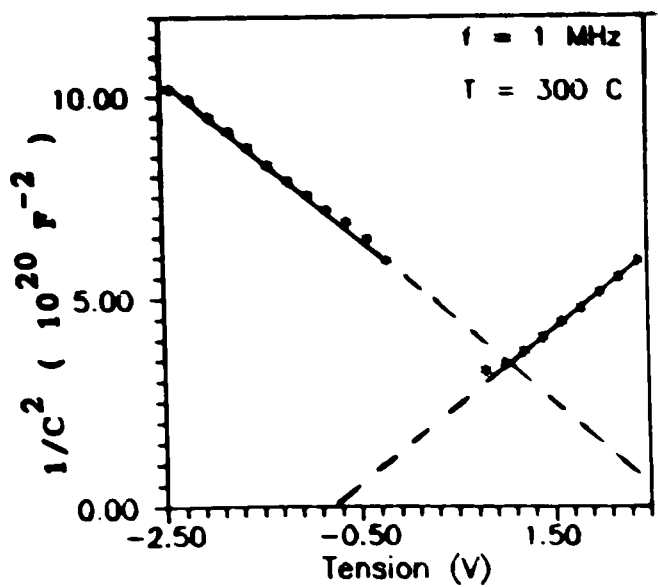


figure IV-19 : Caractéristiques C(V) de l'hétérojonction n-n Au-PbS/Si-InGa en fonction de la température de recuit sous air pour $f = 1$ MHz et 100 KHz. (Résistivité du Si = 75 - 125 Ω .cm)



**figure IV-20 : Caractéristiques $1/C^2(V)$ des hétérojonctions n-n Au-PbS/Si-InGa en fonction de la température de recuit sous air pour $f = 1 \text{ MHz}$.
 (Résistivité du Si = 75 - 125 $\Omega \cdot \text{cm}$)**

A 600°C ces deux phénomènes peuvent se produire, puisque la couche peut commencer à se décomposer en libérant le soufre. Par conséquent, la concentration en Pb augmente et la concentration des porteurs également. Comme on peut le constater sur la figure IV-21, l'analyse à la microsonde électronique montre qu'à partir de 400°C le rapport Pb/S commence à augmenter indiquant que le soufre pourrait bien se dégager à partir de cette température.

3-3 Conclusion

Une grande différence existe entre le comportement électrique des hétérojonctions traitées sous hydrogène et celui des hétérojonctions traitées par recuit sous air. Dans ce dernier cas, le recuit sous air diminue la barrière de potentiel quelque soit la résistivité du substrat. Par contre le facteur d'idéalité et le courant de saturation ne sont pas trop influencés.

Température de recuit (°K)	I_s (μA)	η	V (C-V) (V)	N (PbS) cm^{-3}	N (Si) cm^{-3}
300	1.00	3.2	1.95	$8.48 \cdot 10^{13}$	$1.51 \cdot 10^{14}$
400	0.75	3.5	1.85	$7.27 \cdot 10^{13}$	$2.30 \cdot 10^{14}$
500	0.42	3.7	0.70	$5.05 \cdot 10^{13}$	$2.44 \cdot 10^{14}$
600	0.24	3.8	2.20	$2.12 \cdot 10^{13}$	$6.09 \cdot 10^{14}$

Tableau IV-5 : Paramètres électriques de l'hétérojonction n-n Au-PbS/Si-InGa traitée par recuit sous air. (Résistivité du Si = 75 - 125 $\Omega.cm$)

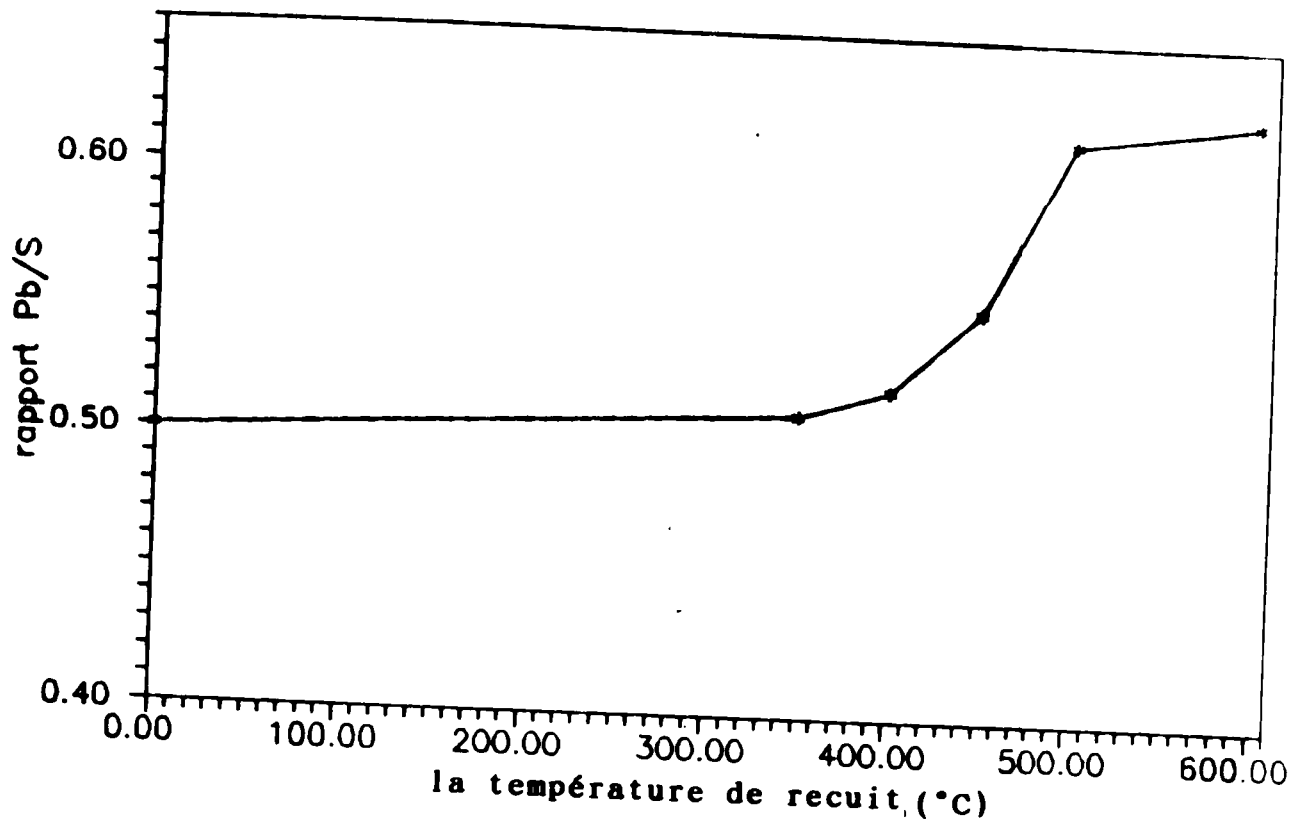


figure IV-21 : Analyse des couches de PbS à la microsonde électronique après recuit sous air à différente température. Résistivité du Si = 75 - 125 Ω .cm

IV-4 REPONSE SPECTRALE ET SPECTRES INFRA-ROUGE

La réponse spectrale en tension en fonction de la température de recuit sous air est donnée sur la figures IV-22. Ces figures montrent que cette réponse diminue avec l'augmentation de la température de recuit. Il est bien connu que la réponse des hétérojonctions PbS/Si présente deux pics correspondant aux excitations bande à bande du Silicium et du PbS. Le pic observé dans notre cas est due à l'excitation band à bande du Si. Il faut remarquer que lorsque l'un des pics décroît, l'autre devrait croître. Dans ce cas la réponse due à l'excitation de PbS devrait croître lorsque la température de recuit augmente. Ceci peut être confirmé par les spectres de transmission infra-rouge (figure IV-23) où on remarque que l'absorption du PbS (au voisinage de $3 \mu\text{m}$) croît avec la température de recuit. Cette augmentation de sensibilité est attribué à l'oxygène qui crée des centres pièges sensibles [26-57].

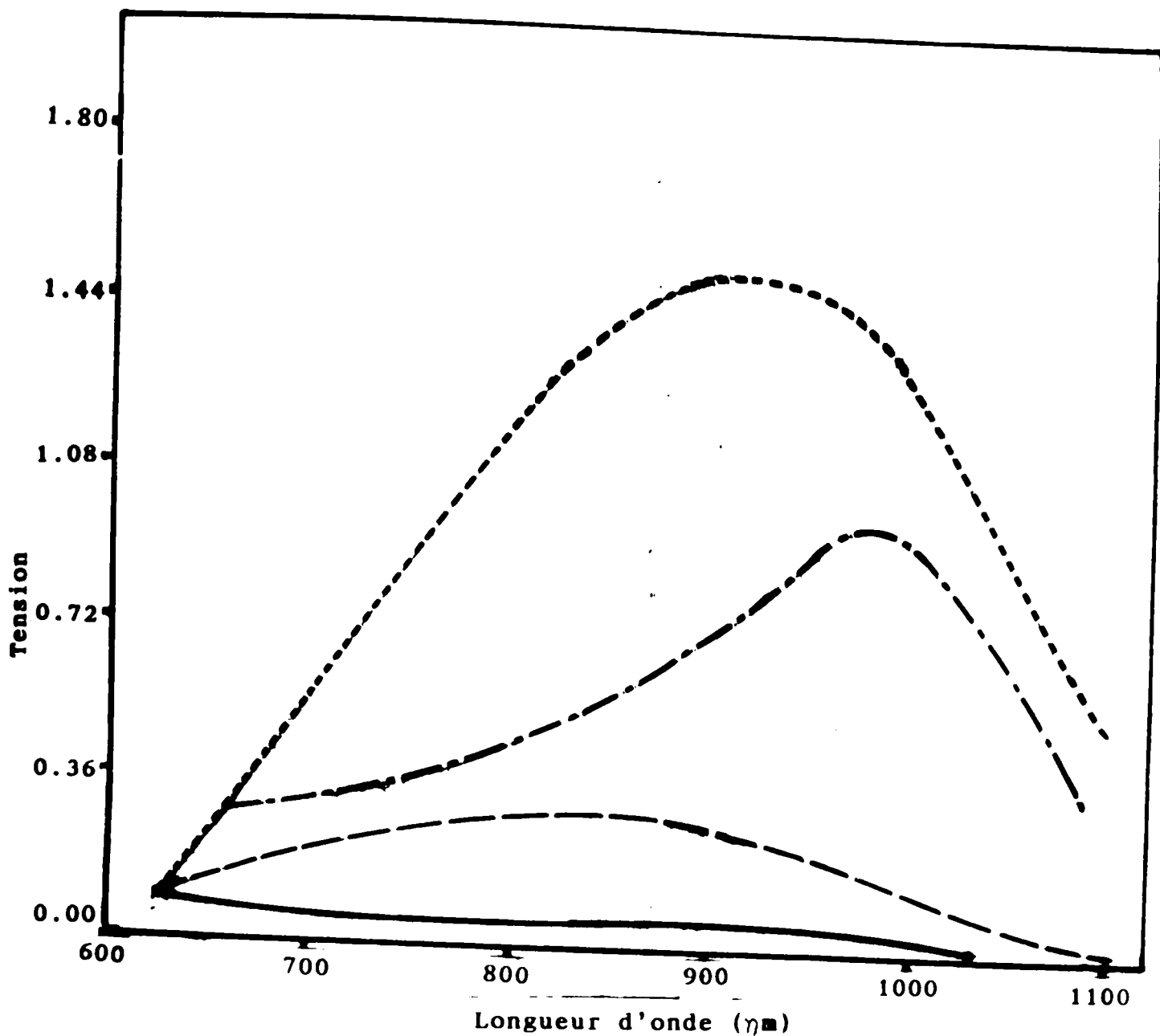


figure IV-22 : Effet de la température de recuit sous air sur la réponse spectrale en courant pour l'hétérojonction n-n PbS/Si.

Résistivité du Silicium : 75 - 125 Ω .cm

..... T = 300°C - · - · - T = 400°C
 - - - - T = 500°C ——— T = 600°C

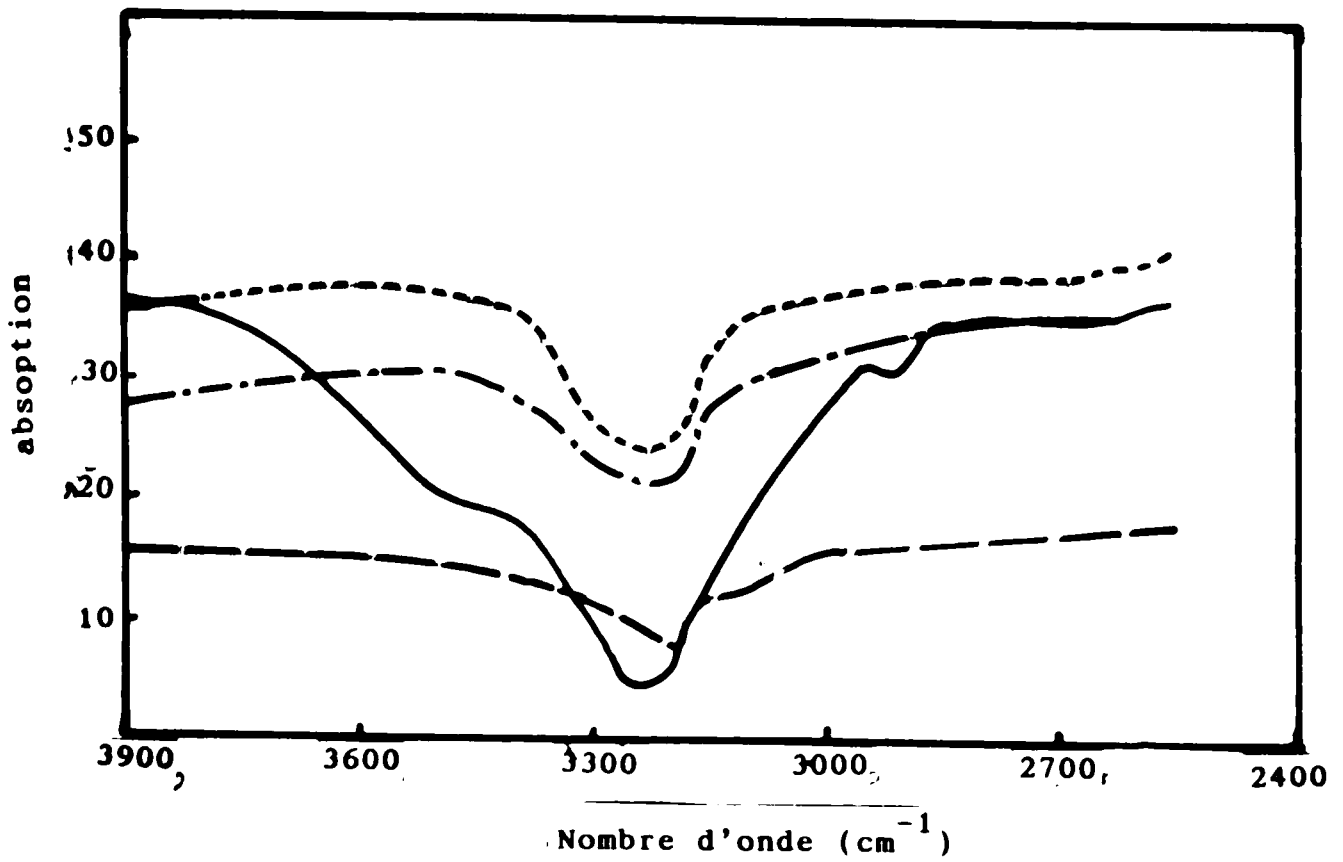


figure IV-23 ; Effet de la température de recuit sous air sur l'absorption des hétérojonctions n-PbS/n-Si dans la gamme infra-rouge.

- · - · - · T = 350°C ······ T = 400°C
 - - - - - T = 500°C _____ T = 600°C

CONCLUSION

L'hétérostructure PbS/Si a été obtenue en déposant un film de PbS par technique chimique sur différents substrats. Le mode d'élaboration des couches minces de ce matériau suivit dans ce travail conduit à des films fortement orientés suivant la direction $\langle 100 \rangle$.

L'étude de l'hétérojonction PbS/Si traitée sous plasma d'hydrogène a montré que les caractéristiques $I(V)$ s'approchent de plus en plus vers la caractéristique Schotkey avec augmentation de la barrière de potentiel lorsque le temps d'exposition au plasma augmente.

Dans le recuit sous air, la résistance série augmente avec l'augmentation de la température de recuit. La barrière de potentielle diminue, le facteur d'idéalité et le courant de saturation restent inchangés.

Le traitement sous hydrogène passive les défauts d'interfaces dans l'hétérostructure n-n et crée des états d'interfaces positifs dans l'hétérojonction n-p. Le sulfure de plomb élaboré est de type n avec un caractère intrinsèque. L'hydrogène introduit des centres donneurs alors que l'oxygène introduit des centres accepteurs dans le PbS.

Enfin, on peut noter la grande différence entre le comportement électrique des hétérojonctions traités sous hydrogène et celui traités par recuit sous air.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. Dauguet, la détection des radiations infra-rouge et ses applications, Dunod, Paris, (1964).
- [2] J. C. Marinace, IBM J. Res. Develop. 4, (1960) 248.
- [3] R. L. Anderson, Solid State Electron. 5, (1962) 341.
- [4] R. H. Rediker, S. Stopek, and J. H. Ward, Solid State Electron. 7, (1964) 621.
- [5] W. G. Oldham and A. G. Milnes, Solid State Electron. 6, (1963) 121.
- [6] W. G. Oldham and A. G. Milnes, Solid State Electron. 7, (1964) 153.
- [7] L. Y. Wei and J. Shewchum, Proc. IEEE 51, (1963) 946.
- [8] M. J. Hampshire and G. T. Wright, Brit. J. Appl. Phys. 15 (1964) 1331.
- [9] D. A. Cusano, Solid State Electron. 6 (1963) 217.
- [10] R. S. Muller and R. Zulerg, J. Appl. Phys. 35, (1964) 1550
- [11] I. Marshall Nathan and J. C. Marinace, Phys. Appl. Phys. Lett. 6, (1965) 144.
- [12] F. F. Fang and W. E. Howard, J. Appl. Phys. 35, (1964) 612.
- [13] L. Esaki, W. E. Howard, and J. Heer, Appl. Phys. Lett. 4, (1964) 3.
- [14] H. Sigmund et al: Phys. Stat. Sol. 20 (1967) 255.
- [15] S. S. Perlman et D.L. Feutch, J. Electronics 18 (1965) 159.
- [16] E. Spenke, Electronic Semi-conductors, Mc Graw-Hill New York, (1958) 81.
- [17] R. L. Anderson, Solid State Electron. 5 (1965) 341.
- [18] W. Schottkey, U.S. Patent 2, 569 (1951) 347.
- [19] M. Carrie, chimie générale
- [20] J. R. Chelikowsky et al: Phys. Rev., B14, (1976) 556.
- [21] J. Nasek et al: IEEE. Dev. Letters, 11 (1990).

- [22] J. L. Davis et M. K. Norr, J. Appl. Phys., 37 (1965) 1670.
- [23] B. L. Sharma et S. N. Mukerjée, Phys. stat. Sol. a2, (1970) K21
- [24] H. Rahnamai, H. J. Gray, et J. N. Zemel, Thin Solid Films, 69 (1980) 347.
- [25] H. Rahnamai, et J. N. Zemel, Thin Solid Films, 74 (1980) 17.
- [26] H. Rahnamai, H. J. Gray, et J. N. Zemel, Thin Solid Films, 74 (1980) 27.
- [27] H. Rahnamai, PhD. Dissertation, the moore school of electrical engineering, university of pennsylvania, (1976).
- [28] S. Espevik, C. H. Wu et R. H. Bube, J. Appl. Phys. 42 (1971) 3513.
- [29] K. Y. Duh et J. N. Zemel, Thin Solid Films, 26 (1975) 165.
- [30] P. K. Nair et al: Semi-cond. Sci. Technol., 4 (1989).
- [31] A. Ishida et al: Appl. Phys. Lett. 5 (1989) 55.
- [32] K.L. Chopra, "Thin Film Phenomena" chap 2 Mc Graw-hill. book co., New York (1969).
- [33] I. Kaur, J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 277.
- [34] Hausser O. and Biesalski Chem. ztg. 34 (1910) 1079.
- [35] Chopra K.L, Kainthla RC, Panday D.K. and Thakoor AP. Phy. of Thin Films vol.12, ed. G Hass et al (New York. Academic) (1982) 201.
- [36] Y. S. Sarma, H. N. Acharya, N. K. Misra, Journal of Materiel Science 21 (1986) 137.
- [37] V. A. Myamlin and Y. V. Pleskov, Electrochemistry of Semi-conductors, qelnum, New york, (1967) 89.
- [38] P. K. Nair, and M. T. S. Nair Semi-cond. Sc 1. Technol. 4 (1989) 807.
- [39] S. Watanabe and al: J. Electrochem. Soc. , (1969) 116.
- [40] R. C. Kainthla, D. K. Pandya, and K. L. Chopra J. Electrochem. Soc. 127, (1980). 277.
- [41] H. Rahnamai, H. J. Gray and J. N. Zemel, Thin Solid Film, 69. (1980) 347.

- [42] I. Kaur, D. R. Panday and K. L. Chopra, *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1980) 943.
- [43] R. C. Tyage et al: *Ind. J. Pure, Appl. Phys.*, 15 (1974) 670.
- [44] T. K. Chaudoury et al: *Thin Solid Film*, 83 (1981) 169.
- [45] H. N. Acharya et al: *Phys. Status. Solid.*, a 6 (1971) 43.
- [46] H Mathieu: *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, Masson, Paris, (1987).
- [47] P. Chattopadhyay, B. Raychaudhuri, *Solid State Electronics* 35 (1992) 875.
- [48] G. A. Adegboyega, A. Poggi, E. Susi, A. Castadini, et A. Cavallini, *Appl. Phys. A*, 18 (1989) 391.
- [49] M. H. Brodsky and J. N. Zemel, *Phys.*, Rev. 155 (1968) 780
- [50] J. W. Geus, in J. R. Aderson (ed) *Chemisorption and reaction on méttalic film*, Academic Press new york, 1 (1971) 363.
- [51] E. W. Kreuz, E. Reckus, et N. Sotnik, *Phys. lett. A*.47 (1974) 363.
- [52] E. A. Flood, *Solid State Surf. Sci.* 1 (1967)
- [53] O. A. Weinreich, *J. Appl. Phys.* 37 (1966) 2924.
- [54] T. A. Delchar et Fic. Tompkins, *Proc. R. Soc. condon*, Ser. A, 300 (1967) 1941.
- [55] M. Cherchour, F. Proix, et C. Sebenne, *Revue Phys. Appl.* 22 (1987) 285.
- [56] D. Arnold, A. Ketterson, T. Henderson, J. Klem, et H. Morkos, *Appl. Phys. Lett.* 45 (1984) 1235.
- [57] F. Briones and D. Golmayo, *Thin Solid Films* 78 (1981) 385.