

N. ORDRE
N. SIRC.....

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE
(U.S.T.H.B) ALGER

INSTITUT DE PHYSIQUE

THESE



Présentée à l'U.S.T.H.B. Pour l'Obtention du Diplôme de
MAGISTER EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique des Matériaux

1991 - p. 05

Par

Mme BENARAB Nacéra née MEHENNI

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA BARRIERE SCHOTTKY A BASE
DE SULFURE DE CADMIUM (CdS) : EFFET DE L'OXYGENE SUR LA
FORMATION DE LA BARRIERE

Soutenue publiquement le :

Devant le Jury composé de :

MM.	H. LADJOUZE	Professeur U.S.T.H.B.] Président
	Y. COLIN	Professeur à l'Univer- sité de Rennes I	
	B. BOUZABATA	Professeur à l'Univer- sité de Annaba.	
	T. MOHAMED BRAHIM.....	Professeur U.S.T.H.B.] Rapporteur
	L. MAHDJOUBI.....	Chargé de Recherche au H.C.R.	

03/1/13

REMERCIEMENTS

Le travail a été effectué au sein de l'Unité de Développement de la Technologie du Silicium (U.D.T.S. ex. C.D.M.) du Haut Commissariat à la Recherche. Je tiens à remercier Mrs.A. OULD-KADDOUR, R.RAMDANE, M.BOUMAOUR de m'avoir permis de travailler dans les meilleures conditions.

Cette étude a été dirigée par Mr.L.MAHDJOUBI, Dr.Es-Sciences, Chargé de Recherche à l'U.D.T.S. Je suis très heureuse de lui témoigner ma profonde gratitude pour les conseils et les encouragements qu'il n'a cessés de me prodiguer tout au long de ce travail.

Je suis très sensible à la présence de Mr. le Professeur H.LADJOUZE qui, malgré ses nombreuses responsabilités, me fait l'honneur de présider ce jury. Je lui adresse mes plus vifs remerciements.

Je suis très honorée de l'intérêt que Mr.Y.COLIN, Professeur et Directeur de l'I.U.T. de Rennes I, a bien voulu porter à cette thèse en acceptant de participer au jury. De même, je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour la bienveillance avec laquelle il m'a reçue dans son laboratoire. Qu'il sache combien m'ont été précieux et bénéfiques les encouragements et surtout les conseils qu'il m'a prodigués.

Que Mr. B.BOUZABATA, Professeur de l'Institut de Physique de Annaba trouve ici l'expression de mes remerciements pour avoir bien voulu juger ce travail.

J'exprime également toute ma reconnaissance à Mr.I.MOHAMMED BRAHIM, Professeur de l'Institut de Physique à l'U.S.T.H.B. d'une part pour le support moral apporté et d'autre part d'avoir bien voulu participer à l'examen de ce travail.

Je tiens également à remercier vivement l'ancienne équipe de chercheurs du I.C.C.M. dirigée par Mr. le Professeur M.BENMALEK de m'avoir si bien accueillie dans leur laboratoire et pour l'aide amicale qu'ils n'ont cessée de me prodiguer.

J'associe à ces remerciements tous les membres de l'Unité dont le support technique et amical m'a été précieux en particulier Mrs.N.HADJ-ZOUBIR, D.HAMOULI, H.BOULMERKA, B.NENNI.

J'adresse mes remerciements à Mme H.MECKKOUR qui a assuré avec soin et grande compétence la dactylographie de ce mémoire ainsi que Mr.LAZIB, Mr.ABDI et Mr.BENYOUNES pour l'effort particulier pour le tirage et pour les soins apportés aux figures.

A Ceux qui me sont chers.

S O M M A I R E

	<u>Page</u>
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I . ETUDE THEORIQUE.</u>	
<u>I.1. Le contact métal-semiconducteur . (M.S.)</u>	3
I.1.1. Théorie de Schottky	
I.1.2. Théorie de Bardeen	
I.1.3. Théorie unifiée de Cowley et Sze.....	
<u>I.2. Théorie des courants d'obscurité dans les diodes Schottky</u>	7
I.2.1. L'émission au dessus de la barrière	
I.2.1.1. <i>Théorie de Diffusion</i>	
I.2.1.2. <i>Théorie de l'émission thermoionique</i>	
I.2.1.3. <i>Théorie de l'émission-diffusion</i>	
I.2.2. Les mécanismes de conduction par effet tunnel	
I.2.2.1. <i>Conductions par effet de champ (E-C) ou par émission thermoionique assistée par effet de champ (E.T.A)</i>	
<u>CHAPITRE II . METHODES DE CARACTERISATION DES DIODES SCHOTTKY.</u>	
<u>II.1. Caractéristiques courant-tension-température</u>	17
II.2.1. Paramètres caractérisant la conduction thermoionique	
II.2.2. Paramètres caractérisant la conduction par effet tunnel	
II.2.2.1. <i>Polarisation directe</i>	
<i>Polarisation inverse</i>	
<u>II.2. Caractéristiques Capacité - tension</u>	23
II.2.1. Cas d'une charge d'espace uniforme	
II.2.2. Contribution des porteurs mobiles	
II.2.3. Cas d'une charge d'espace non uniforme	
II.2.4. Différentes causes de l'écart au cas idéal	
II.2.4.1. <i>Surface effective et surface réelle</i>	
II.2.4.2. <i>Effet des pièges dans le semiconducteur</i>	
II.2.4.3. <i>Couche interfaciale et états d'interface</i>	

CHAPITRE III . METHODES EXPERIMENTALES.

III.1. Réalisation des structures Schottky métal-semiconducteur	31
III.1.1. Dépôts des couches de CdS et réalisation du contact ohmique.	
III.1.2. Fabrication des jonctions	
III.1.2.1. <i>Traitement des surfaces des couches minces de CdS</i>	
III.1.2.2. <i>Evaporation du métal</i>	
III.2. Techniques de caractérisation utilisées et dispositifs de mesure. 32	
III.2.1. Caractérisation des couches minces de CdS	
III.2.1.1. <i>Microscopie électronique à balayage (M.E.B)</i>	
III.2.1.2. <i>Conductivité des couches minces de CdS</i>	
III.2.1.3. <i>Spectre d'absorption</i>	
III.2.1.4. <i>Photoconductivité des couches minces de CdS</i>	
III.2.2. Relevé des caractéristiques électriques des structures Schottky	
III.2.2.1. <i>Caractéristiques I.V.T.</i>	
III.2.2.2. <i>Caractéristiques C-V</i>	
III.3. Elaboration de programmes pour le tracé des courbes	

CHAPITRE IV . PRESENTATIONS ET INTERPRETATIONS DES RESULTATS.

IV.1. Propriétés physicochimiques des couches minces de CdS	38
IV.1.1. Microscopie électronique à balayage (M.E.B)	
IV.1.2. Spectre d'absorption	
IV.1.3. Conductivité à l'obscurité des couches minces de CdS	
IV.1.4. Photoconductivité	
IV.2. Etude des diodes Schottky Au-CdS , Cu-CdS , Ag-CdS	44
IV.2.1. Formation de la barrière Schottky.....	
IV.2.1.1. <i>Description et mise en évidence du phénomène</i>	
IV.2.1.2. <i>Modèle théorique et discussion</i>	
IV.2.2. Formation de la barrière par le recuit	
IV.2.3. Etude des phénomènes de diffusion dans les diodes par les techniques capacitives	

IV.3. <u>Caractéristiques électriques des diodes Schottky Cu-CdS , Au-CdS et Ag-CdS</u>	68
IV.3.1. Caractéristiques I-V-T ; Etude des mécanismes de conduction à l'obscurité	
IV.3.1.1. <i>Courant d'obscurité en polarisation directe</i>	
IV.3.1.2. <i>Courant d'obscurité en polarisation inverse</i>	
IV.3.2. Caractéristiques capacité-tension	
<u>CONCLUSION</u>	81
<u>A N N E X E</u>	
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	

INTRODUCTION.

Le contact métal semiconducteur ou diode Schottky constitue un moyen puissant d'investigation pour l'étude des propriétés des semiconducteurs, en dehors de ses applications classiques en détection HF, redressement à fort courant ou commutation dans les circuits logiques.

L'étude des structures Schottky à base de sulfure de cadmium (CdS) nous a permis de caractériser ce matériau et de fixer les conditions de préparations optimales à l'obtention des couches de CdS ayant les propriétés requises à la fabrication de la cellule solaire $\text{Cu}_2\text{S-CdS}$.

Le développement ainsi que l'amélioration des techniques de dépôts a permis de faciliter la préparation des couches minces de ce matériau qui, en beaucoup de points, se rapprochent des monocristaux. Toutefois, la réalisation des couches minces de CdS avec des propriétés électro-optiques prédéterminées n'est pas aisée car dans les couches minces où la surface n'est pas négligeable par rapport au volume, les effets de la surface imposent à ce matériau des propriétés presque imprévisibles. En effet, les couches de CdS sont par exemple très sensibles à la contamination.

La compréhension des effets de surface sur les propriétés des couches de CdS peut être mieux maîtrisée en utilisant la physique des interfaces appliquée à des diodes Schottky Au-CdS, Cu-CdS et Ag-CdS.

L'analyse des données bibliographiques concernant le contact métal-CdS montre qu'à l'exception du gallium et de l'indium qui donnent de manière reproductible des contacts ohmiques sur CdS, pour la plupart des autres métaux la situation reste encore confuse [1|2]. En effet, avec les métaux courants tels que Au, Ag, Al, etc..., on a obtenu tantôt des contacts ohmiques, tantôt des contacts redresseurs [1]. Il est donc nécessaire de tenter d'abord d'éclaircir ces points obscurs avant d'entreprendre la caractérisation des couches de CdS proprement dite. Ces problèmes peuvent trouver leur solution dans l'étude des phénomènes de formation et d'évolution de la barrière de potentiel Schottky.

Notre travail a donc consisté en la réalisation de lots de diodes Schottky Au-CdS, Cu-CdS et Ag-CdS aussi reproductibles que possibles. Pour cela, nous avons utilisé des couches de CdS de caractéristiques physiques (Structurales et électriques) aussi voisines que possible les unes des autres. Ces couches ont été préparées par évaporation sous vide selon la procédure décrite dans la référence [1].

Après l'analyse physico-chimique des couches de CdS, nous avons étudié par la suite la formation du contact redresseur dans les différents diodes Schottky en insistant particulièrement sur les phénomènes qui donnent naissance à la barrière et qui ont trait à des processus de diffusion du métal du contact redresseur vers le CdS et surtout d'oxygène provenant de l'atmosphère. De même une étude des phénomènes de transport de charges dans ces diodes a été menée en faisant intervenir différents modèles théoriques qui peuvent régir la conduction dans de telles structures.

Nous avons organisé la présentation de ce mémoire en quatre chapitres. Dans le premier, nous commencerons par donner les supports théoriques nécessaires à la compréhension du fonctionnement des structures étudiées. Dans ce chapitre nous définissons d'abord le contact métal-semiconducteur idéal en tenant compte des problèmes qui peuvent surgir dans le cas réel. Nous présenterons ensuite, les modèles théoriques utilisés pour rendre compte des processus de transport qui peuvent régir le transport de charges dans nos structures.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation de la théorie utilisée dans les différentes méthodes de caractérisation en soulevant les points critiques qui peuvent expliquer les écarts observés entre les résultats expérimentaux et théoriques.

Le troisième chapitre concerne la description de la procédure expérimentale que nous avons adoptée après de nombreuses tentatives couronnées de plus ou moins de succès.

Enfin dans le dernier chapitre, nous donnerons les résultats obtenus avec les discussions qui s'en suivent. Ils consistent en des analyses physico-chimiques des couches de CdS que nous avons corrélées avec la technologie utilisée pour la préparation des échantillons afin de les obtenir de façon la plus reproductible possible. Nous aborderons ensuite l'étude des phénomènes permettant d'expliquer comment se fait la naissance de la barrière de potentiel Schottky. L'originalité principale de cette partie réside dans la mise en évidence que c'est l'oxygène qui est responsable du caractère redresseur du contact métal-CdS. Finalement les différents phénomènes de conduction qui gouvernent le transport de charges dans nos structures vont être présentés aussi bien dans le principe que dans le détail.

CHAPITRE I

ETUDE THEORIQUE

1.1. LE CONTACT METAL-SEMICONDUCTEUR. (M.S.)

Différentes théories du contact (M.S) ont été proposées :

- La théorie de Schottky en 1938 [3], théorie idéale ne tenant pas compte des états d'énergie à la surface du semiconducteur.
- La théorie de Bardeen en 1947 [4], qui a pris en considération l'existence d'une grande densité de ces états de surface.
- Enfin A.M. Cowley et S.M. Sze en 1965 [5], ont proposé une théorie englobant les deux cas limites, de Schottky et de Bardeen.

1.1.1. Théorie de Schottky :

Quand un semiconducteur est mis en contact intime avec un métal, il s'établit une barrière de potentiel électrostatique entre les deux matériaux.

Pour un semiconducteur de type n , si le travail de sortie $q \phi_m$ du métal est supérieur au travail de sortie $q \phi_s$ du semiconducteur, le contact est dit redresseur. Dans le cas contraire, le contact n'introduit qu'une résistance électrique négligeable entre le métal et le semiconducteur, il est dit ohmique.

La figure (1.1) représente la structure de bande d'un couple M.S. de type n (a) matériaux séparés, (b) matériaux en contact intime). Dans ce dernier cas, le semiconducteur perd des électrons qui s'accumulent à la surface du métal et une charge d'espace positive provenant des donneurs ionisés apparaît dans le volume du semiconducteur. La neutralité électrique est obtenue par une charge négative créée par l'accumulation des électrons à la surface du métal. Un équilibre s'établit dès que les niveaux de Fermi des deux matériaux sont alignés. Lorsque , à température constante la redistribution des charges est terminée, la barrière de potentiel est fixée. La barrière de potentiel ($q \phi_B$), vue du côté du métal, est alors égale à la différence entre le travail de sortie du métal et l'affinité électronique χ_s du semiconducteur .

$$\phi_B = \phi_m - \chi_s \quad (1.1)$$

Vue du côté semiconducteur, elle est égale à la différence entre le travail de sortie du métal et celui du semiconducteur.

$$V_{bi} = \phi_m - \phi_s \quad (1.2)$$

1.1.2. Théorie de Bardeen :

D'après la théorie de Schottky , la barrière de potentiel dépend de la nature du métal . Cependant, des résultats obtenus sur des jonctions réalisées à l'air ont montré que la barrière était indépendante de la nature du métal. J.Bardeen en 1947 [4] a montré que ceci était dû à la présence des états de surface existant sur le semiconducteur : ce sont les états de Tamm [6] . Ils proviennent de la rupture du réseau cristallin à la surface du cristal. Ils sont en densité très élevée, environ un état par atome de surface. De même, ces états peuvent provenir des impuretés adsorbées à la surface du semiconducteur.

L'échange de charges par le semiconducteur va donc se faire avec ces états et la hauteur de barrière est alors indépendante de la nature du métal déposé.

La figure (1.2) représente le diagramme d'énergie d'une jonction (M.S) de type n en présence d'états de surface. D'abord la charge globale en surface du semiconducteur est nulle , mais l'équilibre thermodynamique n'est pas réalisé ceci est dû à la présence des états vides entre $q \phi_0$ et le niveau de Fermi. ϕ_0 étant le niveau de neutralité des états de surface. Au fur et à mesure que les états vides se remplissent entre $q \phi_0$ et E_F , l'équilibre thermodynamique se réalise entraînant la formation d'une charge positive dans le volume du semiconducteur qui compense la charge négative à la surface. On assiste donc à une courbure des bandes avant la présence du métal. Après contact, une faible fraction des électrons quitte ces états vers le métal. Mais comme leur densité est importante, il n'en résulte qu'un très faible déplacement du niveau du semiconducteur en surface et la courbure des bandes n'est pratiquement pas modifiée. Dans le cas où la densité D_S d'états de surface est très grande ($D_S = 10^{12}$ à 10^{13} états $\text{cm}^{-2}, \text{eV}^{-1}$), Bardeen a montré que la hauteur de barrière est indépendante du métal. Elle a pour valeur :

$$\phi_B = \frac{E_g}{q} - \phi_0 \quad (1.3)$$

E_g étant la largeur de la bande interdite du semiconducteur.

Dans les semiconducteurs, les états de surface se répartissent en deux groupes .

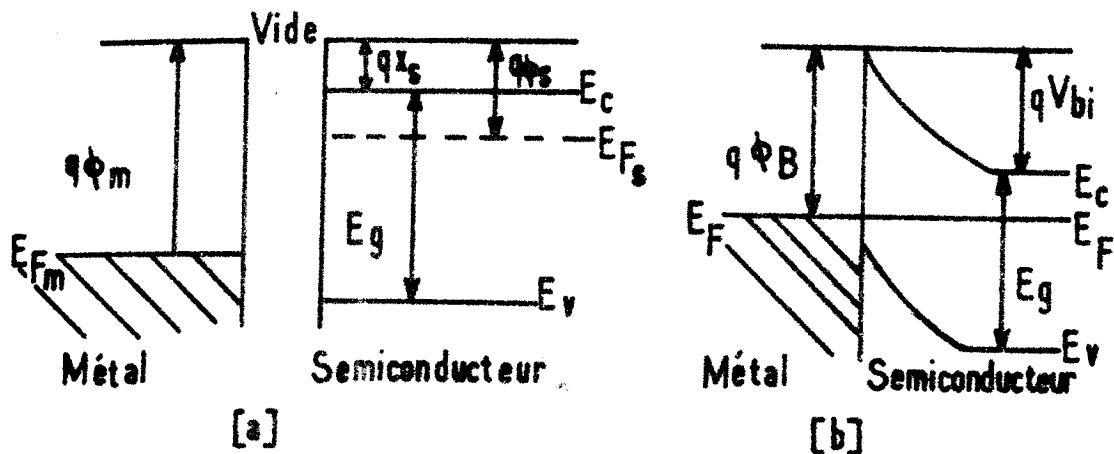


Figure 1.1. : Structure de bande d'un couple métal-semiconducteur de type n
 (a) isolés
 (b) en contact intime.

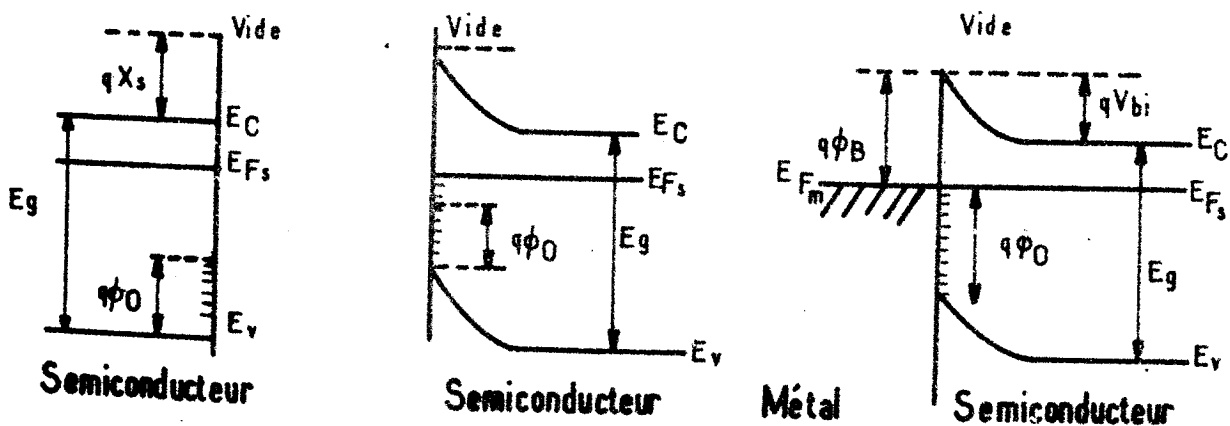


Figure 1.2. : Diagramme d'énergie d'une jonction métal-semiconducteur de type n en présence d'états de surface.

Dans un premier, les états remplis se trouvent au voisinage de la bande de valence et les états vides au voisinage de la bande de conduction. Cela correspond à des matériaux dits ioniques . D'après C.A. Mead [7], le CdS en fait partie. Dans le deuxième groupe, les états de surface se trouvent au milieu de la bande interdite.

1.1.3. Théorie unifiée de Cowley et Sze :

Les deux théories citées précédemment représentent chacune un cas limite . Dans un premier, la hauteur de barrière ne dépend que du métal et dans un deuxième , elle dépend des états de surface . Cependant le cas intermédiaire qui est d'ailleurs le plus fréquent ,est celui où la barrière est gouvernée à la fois par les états de surface et par les travaux de sortie des matériaux.

A.M. Cowley et S.M. Sze [5], ont proposé une théorie unifiant celle de Schottky et celle de Bardeen . Ils supposent l'existence entre les deux corps d'une couche interfaciale mince d'épaisseur δ .

La figure (1.3) représente le diagramme de bande d'un contact métal - semiconducteur en présence d'une couche interfaciale . L'expression de la hauteur de barrière est alors [7] :

$$\phi_B = \gamma (\phi_m - \chi_s) + (1 - \gamma) \left(\frac{E_g}{q} - \phi_0 \right) - \Delta\phi \quad (1.4)$$

où $\Delta\phi$ représente l'abaissement de la barrière par effet de la force image ou effet Schottky ,

$$\Delta\phi = \left(\frac{q E}{4\pi\epsilon_s} \right)^{1/2} \quad \text{et} \quad \gamma = \frac{\epsilon_i}{\epsilon_i + q^2 \delta \cdot D_s} \quad (1.5)$$

E étant le champ électrique.

ϵ_s et ϵ_i représentent respectivement la permittivité du semiconducteur et de la couche interfaciale.

D'après l'expression (1.4) , on retrouve les deux cas limites de Schottky et de Bardeen suivant que D_s tend vers zéro ou vers l'infini.

Les résultats concernant le contact métal-CdS donnés par Cowley et Sze [5] sont les suivants :

$$\gamma = 0,38 \pm 0,16 \text{ V}$$

$$q\phi_0 = 1,5 \pm 1,5 \text{ eV}$$

$$D_s = (1,6 \pm 1,1) 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$$

L.2. THEORIE DES COURANTS D'OBSCURITE DANS LES DIODES SCHOTTKY.

Dans une barrière Schottky, différents mécanismes de transport de charges peuvent exister simultanément ou séparément et être responsables du passage du courant :

1. Emission d'électrons du semiconducteur vers le métal au dessus de la barrière.
2. Courant dû au passage des électrons à travers la barrière par effet tunnel.
3. Recombinaison dans la zone de charge d'espace.
4. Recombinaison dans la région neutre.

Nous verrons (Chapitre IV), pour des structures Schottky au CdS en couches polycristallines que l'expérience montre que seuls les deux premiers mécanismes sont prépondérant; ce qui nous incite à les voir de façon plus détaillée dans le paragraphe suivant.

L.2.1. L'Emission au dessus de la barrière :

Dans ce cas, le courant est dû au passage des porteurs au dessus de la barrière. Ce courant a été décrit par plusieurs théories à savoir celle de la diffusion, celle de l'émission thermoionique ou par une théorie regroupant les deux premières.

1.2.1.1. Théorie de Diffusion :

Proposée par Schottky et Spenke en 1939 [8], cette théorie suppose que les électrons migrent du semiconducteur au métal par dessus la barrière en traversant la zone appauvrie du semiconducteur; ce qui restreint le courant direct. En effet ce dernier est limité par la diffusion des porteurs à travers le champ électrique dans la zone de charge d'espace à cause du libre parcours moyen des électrons qui est faible devant la largeur de la barrière.

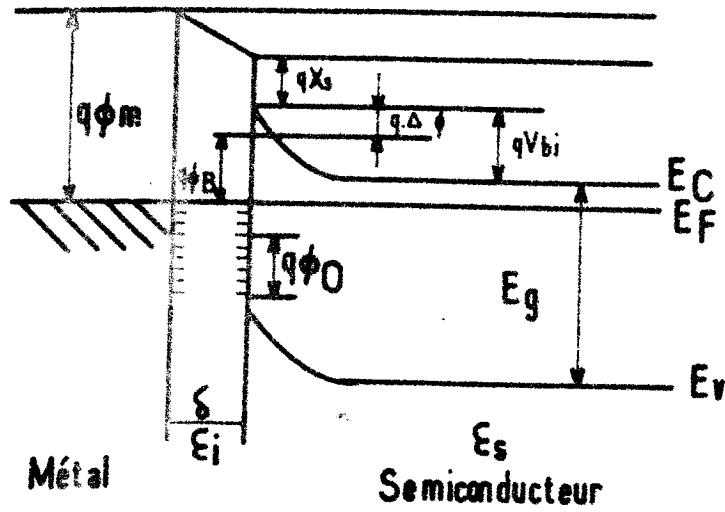


Figure 1.3. : Contact métal-semiconducteur avec états de surface et couche interfaciale.

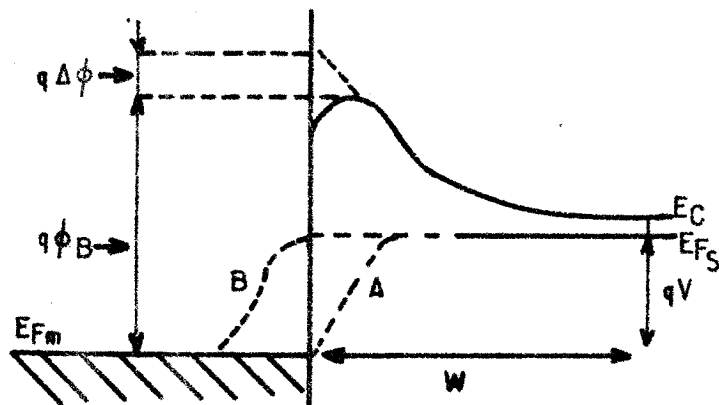


Figure 1.4. : Position du quasi-niveau de Fermi des électrons en polarisation directe.

- A : théorie de diffusion
- B : théorie de l'émission thermoionique.

L'hypothèse considérée est qu'aux extrémités de la zone d'appauvrissement les concentrations des électrons sont celles de l'équilibre et que par conséquent le quasi-niveau de Fermi des électrons dans le semiconducteur et dans le métal coïncident à l'interface comme le montre la figure (1.4).

Dans ce cas, l'équation de la caractéristique courant-tension est la suivante :

$$J = q N_C \mu_n E_{\max} \exp \left(- \frac{q \phi_B}{kT} \right) \left(\exp \frac{qV}{kT} - 1 \right) \quad (1.6)$$

où J est la densité du courant, N_C la densité effective d'états, μ_n la mobilité des électrons, E_{\max} le champ électrique maximum dans la jonction, ϕ_B la hauteur de barrière compte tenu de l'effet Schottky et V la tension appliquée.

L'équation (1.6) peut se mettre sous la forme :

$$J = J_s(V) \exp \left(\frac{qV}{kT} - 1 \right) \quad (1.7)$$

Cette expression montre que le courant de saturation dépend de la tension appliquée, alors que l'expérience montre un effet contraire. Ce qui a amené les auteurs à proposer d'autres modèles tels que le suivant .

1.2.1.2. Théorie de l'émission Thermoïonique :

Les électrons du semiconducteur qui traversent la barrière pour pénétrer dans le métal ne sont pas en équilibre avec ceux de ce dernier. Ce sont des électrons " Chauds ", mobiles dans le métal qui perdent leur énergie à la suite de collisions . Le quasi-niveau de Fermi des électrons du semiconducteur s'abaisse pour rejoindre le niveau E_F à l'intérieur du métal comme le montre la figure (1.4). Le quasi-niveau de Fermi est plat dans la zone de charge d'espace et la concentration des électrons à l'interface est donnée par :

$$n = N_C \exp \left[- \frac{q (\phi_B - V)}{kT} \right] \quad (1.8)$$

Le courant thermoïonique est constitué par la superposition de deux flux d'électrons, l'un ($J_{s \rightarrow M}$) provenant des électrons du semiconducteur et allant vers le métal, l'autre ($J_{M \rightarrow s}$) provenant du métal et allant vers le semiconducteur. Selon que la jonction est polarisée en direct ou en inverse, l'un ou l'autre de ces flux est prépondérant comme l'illustre la figure (1.5).

Le flux ($J_{s \rightarrow M}$) est donné par l'équation :

$$J_{s \rightarrow M} = n \frac{v_{th}}{4} \quad (1.9)$$

v_{th} étant la vitesse thermique moyenne des électrons dans le semiconducteur.

$$J_{s \rightarrow M} = \frac{N_c}{4} v_{th} \exp \left[- \frac{q(\phi_B - V)}{kT} \right] \quad (1.10)$$

V étant la tension appliquée.

$$(J_{M \rightarrow s}) = (J_{s \rightarrow M})_{\text{pour } V=0} = \frac{N_c}{4} v_{th} \exp \left[- \frac{q\phi_B}{kT} \right] \quad (1.11)$$

Le courant net d'électrons sous une polarisation V est donné par :

$$J = q (J_{s \rightarrow M} - J_{M \rightarrow s})$$

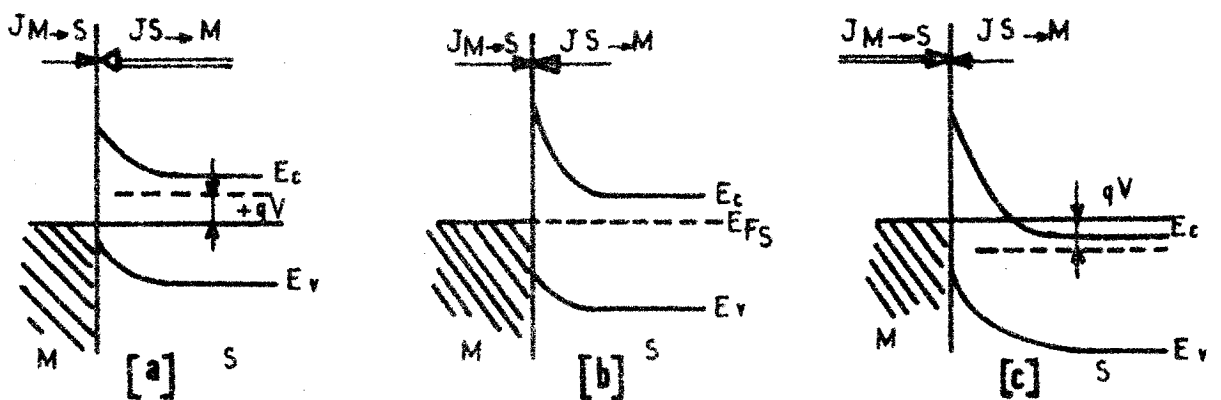


Figure 1.5. : Différents types de polarisation d'une jonction métal-semiconducteur :

- (a) : directe
- (b) : nulle
- (c) : inverse.

$$J = q \frac{N_c}{4} v_{th} \exp\left(\frac{-q \phi_B}{kT}\right) \left(\exp \frac{qV}{kT} - 1\right) \quad (1.12)$$

ou encore :

$$J = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q \phi_B}{kT}\right) \left(\exp \frac{qV}{kT} - 1\right) \quad (1.13)$$

avec :
$$A^* = \frac{4 \pi q m^* k^2}{h^3}$$

A^* étant la constante de Richardson, m^* la masse effective des électrons dans le semiconducteur, h la constante de Planck et k la constante de Boltzmann.

1.2.1.3. Théorie de l'émission - diffusion :

C'est la théorie unifiée de Cowley et Sze établie en 1966 [5]. Elle tient compte des interactions électron-phonon, de l'effet de la force image, de la probabilité de transition à la barrière et de la vitesse de recombinaison au sommet de la barrière. L'expression du courant est la même que précédemment, la différence réside au niveau du courant de saturation comme le montre la relation suivante :

$$J = A^{**} T^2 \exp\left(-\frac{q \phi_B}{kT}\right) \exp\left(\frac{qV}{kT} - 1\right) \quad (1.14)$$

avec :
$$A^{**} = \frac{f_p f_q A^*}{1 + f_p f_q \frac{v_R}{v_D}}$$

- f_p est la probabilité d'émission au dessus de la barrière en présence de phonons optiques.
- f_q est le rapport du courant total à travers la barrière, y compris la réflexion et la transmission quantique au courant thermoionique pur.
- v_R est la vitesse de recombinaison effective au sommet de la barrière.
- v_D est la vitesse de diffusion effective.

*Si $v_D \gg v_R$ le processus d'émission thermoionique est dominant.

*Si $v_D \ll v_R$, celui de la diffusion est dominant.

Ce modèle pourrait être appliqué à nos structures, mais le problème réside au niveau de la détermination du coefficient A^{**} qui est sujette à la connaissance des différents paramètres (f_p , f_q , v_R et v_D) dont les valeurs ne sont pas facilement accessibles.

1.2.2. Les Mécanismes de conduction par effet tunnel .

La conduction par effet tunnel est caractérisée par le passage à travers la barrière, des porteurs par effets quanto mécaniques lorsque leur énergie n'est pas suffisante pour pouvoir la sauter et lorsqu'elle est suffisamment mince pour se laisser traverser. En effet, lorsque le dopage du semiconducteur augmente, la courbure de bande à l'interface s'accroît et la largeur de la zone appauvrie diminue, ce qui facilite le passage des électrons à travers la barrière. Plusieurs types de transport par effet tunnel existent parmi les plus intéressants on peut citer :

- L'émission par effet de champ ou effet tunnel pur (E.C).
- L'émission thermoionique assistée par effet de champ (E.T.A).
- L'effet tunnel multiniveaux . Modèle de Riben et Feucht.

1.2.2.1. Conductions E.C. et E.T.A. :

a) Courant E.C. :

L'émission par effet de champ n'est observée que dans les semiconducteurs fortement dopés ou dégénérés et à basses températures. Le courant est formé d'électrons ayant des énergies proches de l'énergie de Fermi du semiconducteur.

Pour une polarisation directe, le passage se fait au bas de la bande de conduction tandis que pour une polarisation inverse, le passage est proche de l'énergie E_{F_m} du métal comme l'illustrent les figures (1.6) et (1.7).

Selon C.R. Crowell et V.L. Rideout [9], pour des tensions directes assez grandes, l'expression de la densité du courant en fonction de la tension peut se mettre sous la forme :

$$J = J_s \exp \left(\frac{qV}{E_o} \right) \quad (1.15)$$

$$\text{avec : } E_o = E_{\infty} \coth \left(\frac{E_{\infty}}{kT} \right) \quad (1.16)$$

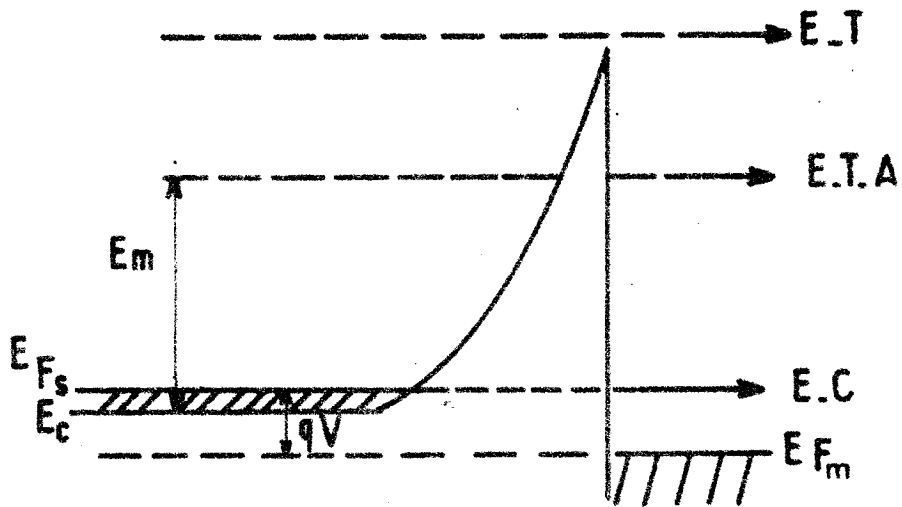


Figure 1.6. : Mécanismes de transport du courant direct dans une barrière Schottky formée sur un semiconducteur fortement dopé.

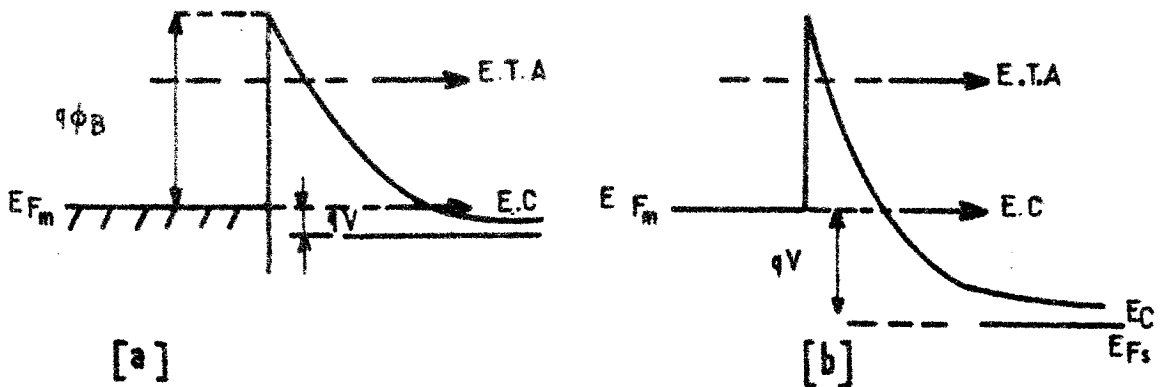


Figure 1.7. : Mécanismes d'effet tunnel dans une diode Schottky polarisée en inverse.
 (a) : faible polarisation
 (b) : forte polarisation.

Le paramètre E_{oo} est défini par :

$$E_{oo} = \frac{qh}{4\pi} \left(\frac{Nd}{m^* \epsilon_s} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.17)$$

A très basses températures, le terme kT/E_{oo} est négligeable devant l'unité, on a alors : $E_o \approx E_{oo}$.

La pente q/E_o est indépendante de la température et J s'écrit :

$$J = J_s \exp \left(\frac{qV}{E_{oo}} \right) \quad (1.18)$$

b) Courant E.T.A. :

Dès que la température augmente, et pour une polarisation directe, les électrons ont une énergie supérieure à l'énergie de Fermi du semiconducteur et inférieure à celle nécessaire pour passer au dessus de la barrière. A ce niveau, la largeur de la zone d'appauvrissement est faible et les électrons la traversent avec une énergie E_m qui représente le maximum de la distribution énergétique des électrons émis comme le montre la figure (1.6) ; ceci correspond à $kT/E_{oo} > 1$ et la caractéristique I-V à l'expression empirique suivante :

$$J = J_s \exp \frac{qV}{nkT} \quad (1.19)$$

$$\text{avec: } n = \frac{E_o}{kT} = \frac{E_{oo}}{kT} \coth \left(\frac{E_{oo}}{kT} \right) \quad (1.20)$$

n étant appelé le facteur d'idéalité de la diode.

Ces modèles ne répondent pas non plus aux phénomènes de conduction dans nos structures car ils prédisent que la pente et le courant de saturation sont indépendants de la température dans le premier modèle et que dans le deuxième, seul J_s est indépendant de T . Alors que pour nos structures ces deux paramètres se comportent différemment.

1.2.2.3. Effet tunnel multiniveaux - Modèle de Riben et Feucht :

Dans le domaine des basses températures, l'expérience nous a montré que la composante du courant est telle que son logarithme est une fonction linéaire de la température et de la tension.

Parmi les différents modèles qui existent, seul le modèle d'effet tunnel multiniveaux de Riben et Feucht [10] semble décrire assez bien le transport de charges dans nos structures. Ces auteurs proposent que les porteurs vont traverser la barrière par sauts successifs via des niveaux d'énergie situés dans la bande interdite du semiconducteur.

Pour exprimer le courant en fonction de la tension, ces auteurs partent de la probabilité proposée par Franz à savoir :

$$P = \exp \left[- \frac{4(2m^*)^{1/2}}{3\hbar E_{\max}} q^{1/2} E_t^{1/2} \right] \quad (1.21)$$

où E_t est l'énergie entre le niveau et la bande de conduction.

L'expression (1.21) représente la probabilité qu'un électron de passer d'un niveau d'impureté d'énergie E_t à la bande de conduction. En supposant que cette probabilité est valable pour le saut par effet tunnel entre deux niveaux voisins et en supposant que la transition s'effectue avec un nombre de sauts (R) et si N_t est la concentration des pièges, le courant tunnel multiniveaux direct s'écrit :

$$J_f = AN_t \exp \left[- \alpha R^{-1/2} (V_{bi} - V) \right] \quad (1.22)$$

avec $\alpha = \frac{4}{3\hbar} \left(\frac{m^* \epsilon_s}{N_d} \right)^{1/2}$ (1.23)

où N_d est la concentration des donneurs et A une constante.

En polarisation inverse, dans la région de préavalanche, le même phénomène d'effet tunnel peut se produire. Les électrons vont franchir la barrière en R_i sauts correspondant à des niveaux d'énergie E_{ti} . Le courant inverse multiniveaux s'exprime par la relation suivante :

$$J_r = q^2 a N_t h^{-1} V \exp \left[- \alpha R_i E_{ti}^{3/2} q^{-3/2} (V_{bi} - V)^{-1/2} \right] \quad (1.24)$$

où a est la constante du réseau.

Nous allons voir (Chapitre II) qu'en basse température le modèle de Riben et Feucht s'applique à nos diodes Schottky au CdS.

En effet, les autres types de conduction à savoir l'émission à effet de champ (E.C) et l'émission à effet de champ assisté (E.T.A) sont valables pour les semi-conducteurs fortement dopés.

Par contre, dans le domaine des hautes températures, c'est l'émission thermique qui domine.

CHAPITRE II

METHODES DE CARACTERISATION
DES DIODES SCHOTTKY



Après avoir décrit les phénomènes électrostatiques et électrodynamiques, qui s'instaurent de part et d'autre d'une jonction métal-semiconducteur de type Schottky en la présence ou en l'absence d'une polarisation extérieure, nous allons maintenant présenter les principales méthodes de caractérisation électriques des diodes Schottky en précisant les connaissances qu'elles pourraient nous apporter lorsque nous les appliquerons aux diodes Cu-CdS, Au-CdS et Ag-CdS que nous avons élaborées.

Nous étudierons particulièrement les caractéristiques courant-tension ($I(V)$) en fonction de la température qui permettent de déterminer la hauteur ϕ_B de la barrière de potentiel et le facteur d'idéalité n , principaux paramètres de la conduction de type thermoïonique réelle ainsi que les paramètres qui servent à décrire la contribution de l'effet tunnel à la conduction globale.

Nous nous intéresserons ensuite aux caractéristiques capacité tension ($C(V)$) qui permettent de déterminer le profil de la densité d'impuretés dans la zone de charge d'espace de la diode.

II.1. CARACTERISTIQUES COURANT-TENSION-TEMPERATURE.

Le relevé des caractéristiques $I(V)$ à différentes températures pour les diodes que nous avons fabriquées a mis en évidence l'existence de deux phénomènes de conduction, plus ou moins prépondérants selon les conditions de polarisation et les domaines de températures utilisés à savoir :

- La conduction thermoïonique,
- La conduction par effet tunnel.

C'est pourquoi nous analysons ici les caractéristiques $I(V)$ des diodes Schottky relevant de chacun de ces types de conduction.

II.1.1. Paramètres caractérisant la conduction thermoïonique :

Les principaux paramètres caractérisant la conduction thermoïonique sont la hauteur de la barrière de potentiel ϕ_B et le facteur d'idéalité n .

Comme, nous l'avons vu au chapitre I, la densité du courant thermoïonique a la forme :

$$J = A^* T^2 \exp\left(\frac{-q \phi_B}{kT}\right) \left(\exp\frac{qV}{kT} - 1\right) \quad (2.1)$$

$$I = A^* S T^2 \exp\left(\frac{-q \phi_B}{kT}\right) \left(\exp\frac{qV}{kT} - 1\right) \quad (2.2)$$

Mais en pratique une caractéristique réelle s'écarte de la caractéristique idéale; l'expression empirique de I est alors de la forme :

$$I = I_s \exp\left(\frac{qV}{nkT} - 1\right) \quad (2.3)$$

$$\text{avec } I_s = A^* T^2 S \exp\left(\frac{-q \phi_B}{kT}\right) \quad (2.4)$$

qui ne diffère de la relation (2.2) que par la présence du facteur n qui est proche de l'unité et qui est en quelque sorte un indicateur de l'écart entre la réalité et la théorie simple et qu'on appelle pour cela " **facteur d'idéalité** ".

Les courbes $\text{Ln } I = f(V)$ sont linéaires sur environ trois décades. Le calcul de la pente permet de déterminer n . En effet , on a pour : $V \gg \frac{kT}{q}$

$$I \approx I_s \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) \quad (2.5)$$

$$\text{d'où } \frac{\partial(\text{Ln } I)}{\partial V} = \frac{q}{nkT}$$

$$\text{et } n = \frac{q}{kT} \frac{\partial V}{\partial(\text{Ln } I)} \quad (2.6)$$

Pour l'expression de ϕ_B , on détermine graphiquement l'ordonnée I_s à l'origine des tensions comme le montre la figure (2.1) :

$$I_s = A^* S T^2 \exp\left(-\frac{q \phi_B}{kT}\right)$$

$$\text{d'où } \phi_B = \frac{kT}{q} \text{Ln } \frac{A^* S \cdot T^2}{I_s} \quad (2.7)$$

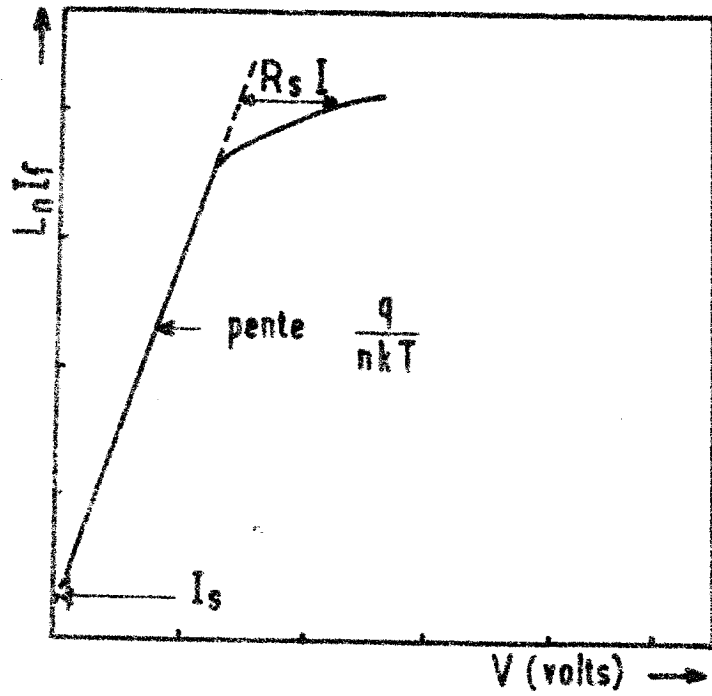


Figure 2.1. : Détermination du facteur d'idéalité et de la barrière de potentiel à partir des courbes courant-tension.

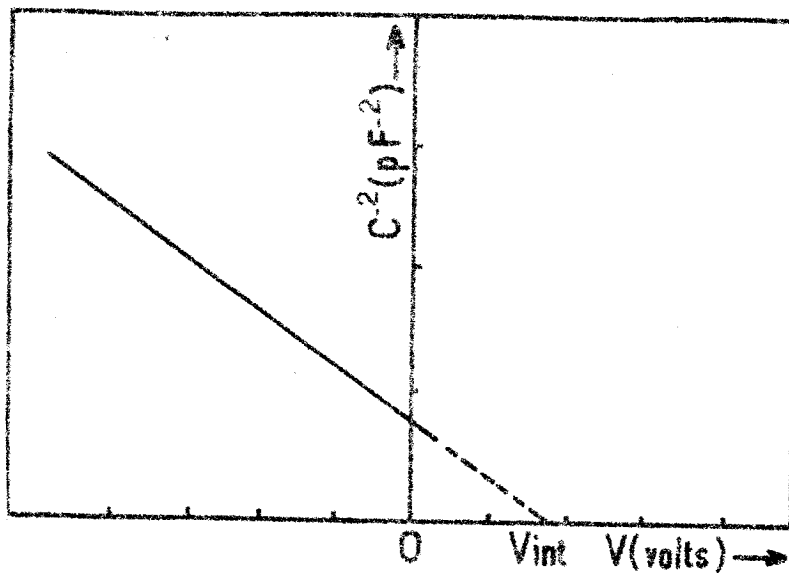


Figure 2.2. : Caractéristique $C^{-2} = f(V)$ d'un contact métal-semiconducteur idéal.

Dans le cas du CdS $A^* = 120 \frac{m_n^*}{m_0} \text{ A/cm}^2/\text{°K}^2$ où m_n^* est la masse effective des électrons et m_0 la masse des électrons au repos.

II.1.2. Paramètres caractérisant la conduction par effet tunnel :

II.1.2.1. Polarisat ion directe :

D'après les courbes $\text{Ln} I = f(V)$ et $\text{Ln} I = f(T)$, pour des tensions supérieures à 0,3V et dans le domaine des basses températures, on constate que la composante I_f du courant (équation 1.2.2. du chapitre I) est une fonction linéaire à la fois de la tension et de la température. Elle peut donc s'exprimer par la relation empirique suivante :

$$I_f = C \exp (\beta V + \gamma T) \quad (2.8)$$

C est une constante, γ est un paramètre indépendant de la tension et β un paramètre indépendant de la température.

Ce comportement est dû à un phénomène d'effet tunnel multiniveaux obéissant au modèle de Riben et Feucht [11] et qui s'effectue au moyen de plusieurs sauts entre différents niveaux situés dans la bande interdite.

L'expression (2.8) peut aussi s'écrire [12] :

$$I_f = C \exp \beta V \exp \gamma T \quad (2.9)$$

$$\text{où } \begin{cases} I_f = I_{sV} \exp \gamma T \\ I_f = I_{sT} \exp \beta V \end{cases} \quad (2.10)$$

$$\text{avec } \begin{cases} I_{sV} = C \exp \beta V \\ I_{sT} = C \exp \gamma T \end{cases} \quad (2.11)$$

Le tracé des courbes $\text{Ln} I_f = f(V)$ pour différentes températures nous permet d'obtenir les valeurs de I_{sT} à partir des valeurs extrapolées à l'origine des tensions.

De même les courbes $\text{Ln} I_f = f(T)$ pour différentes tensions permettent d'obtenir les valeurs de I_{sV} à partir des valeurs extrapolées à l'origine des températures.

La détermination de I_{sT} et I_{sV} nous permet de tracer les courbes $\text{Ln} I_{sV} = f(V)$ et $\text{Ln} I_{sT} = f(T)$.

D'après les expressions (2.11), les pentes de ces courbes nous donnent respectivement β et γ . Les ordonnées à l'origine nous donnent des valeurs de C qui doivent être en principe les mêmes.

De même, nous avons vu au chapitre I, que d'après la théorie de Riben et Feucht, en polarisation directe, le courant tunnel multiniveaux s'exprime par la relation :

$$I_f = AN_t S \exp \{ -\alpha R^{-1/2} (V_{bi} - V) \} \quad (2.12)$$

qui peut se mettre sous la forme :

$$I_f = AN_t S \exp \{ (\alpha R^{-1/2}) V + (\alpha \alpha_V R^{-1/2}) T \} \quad (2.13)$$

On reconnaît la forme de la relation empirique (2.9) avec les paramètres:

$$\begin{cases} \beta = \alpha R^{-1/2} \\ \gamma = \alpha R^{-1/2} \alpha_V \end{cases} \quad (2.14)$$

où $\alpha = \left(\frac{4}{3\hbar} \right) \left(\frac{m^* \epsilon}{N_d} \right)^{1/2}$

α_V étant le coefficient de variation du potentiel interne avec la température. A partir des expressions établies ci-dessus on peut obtenir le nombre de sauts R ainsi que la valeur de α_V .

On voit ainsi que l'on peut expérimentalement déterminer les paramètres (β , γ et R) caractérisant l'effet tunnel multiniveaux en polarisation directe.

II.1.2.2. Polarisation inverse :

En polarisation inverse, la variation linéaire $\ln(I_r/V)$ en fonction de $(V_d - V)^{-1/2}$ montre que le courant inverse, pour des tensions assez élevées peut être décrit par la relation empirique :

$$I_r = - A V S \exp \left[-\lambda (V_{bi} - V)^{-1/2} \right] \quad (2.15)$$

Ceci suggère que le courant inverse peut être dû à une conduction par effet tunnel du type Zener dans la région de préavalanche [13].

On a vu qu'à partir de la probabilité de Franz (relation (1.21)), le courant inverse peut s'exprimer par la relation [13].

$$I_r = -q^2 a N_t h^{-1} S V \exp \left[-\alpha R_i E_{ti}^{3/2} q^{-3/2} (V_{bi} - V)^{-1/2} \right] \quad (2.16)$$

ou encore :

$$I_r = -q^2 a N_t h^{-1} S V \exp \left[-\alpha (E_g + \Delta E_V) E_{ti}^{1/2} q^{-3/2} (V_{bi} - V)^{-1/2} \right] \quad (2.17)$$

où $\Delta E_V \approx 1$ eV et $E_g = 2,4$ eV pour CdS.

Ainsi la barrière de hauteur ϕ_B sera franchie à la suite de R_i sauts correspondant à des barrières élémentaires d'énergie E_{ti} . L'équation (2.17) est identique à la relation empirique (2.15) avec :

$$\begin{cases} A = q^2 a N_t h^{-1} \\ \lambda = \alpha R_i E_{ti}^{3/2} q^{-3/2} = \alpha (E_g + \Delta E_V) E_{ti}^{1/2} q^{-3/2} \end{cases} \quad (2.18)$$

$$\text{on a : } I_r = - A S V \exp \left[-\lambda (V_{bi} - V)^{-1/2} \right]$$

$$\ln(I_r/V) = \ln A S - \lambda (V_{bi} - V)^{-1/2}$$

La valeur expérimentale de λ sera donc déterminée par la pente de la droite $\ln(I_r/V) = f \left[(V_{bi} - V)^{-1/2} \right]$. On peut alors exprimer E_{ti} et R_i à partir des relations (2.18).

$$E_{ti} = \frac{\lambda^2}{\alpha^2 (E_g + \Delta E_v)^2} \quad \text{et} \quad R_i = \frac{(E_g + \Delta E_v)}{E_{ti}} \quad (2.19)$$

Enfin la détermination de la densité moyenne N_t des niveaux pièges sera effectuée à partir de l'ordonnée à l'origine des courbes $\text{Ln} (I_r / -V) = f(V_{bi} - V)^{-1/2}$.

$$\text{on a :} \quad \text{Ln} \left(\frac{I_r}{-V} \right) = \text{Ln}(A S) - \lambda (V_{bi} - V)^{-1/2}$$

$$\text{alors :} \quad \text{Ln}(A S) = \text{Ln} \left(\frac{I_r}{-V} \right) + \lambda (V_{bi} - V)^{-1/2}$$

$$\text{et :} \quad N_t = \frac{A}{q^2 a h^{-1}} \quad (2.20)$$

Ainsi ce sont les paramètres R_i , E_{ti} et N_t qui caractérisent la conduction par effet tunnel multiniveaux en polarisation inverse.

II.2. CARACTERISTIQUES CAPACITE - TENSION.

La distribution N_d des donneurs dans le semiconducteur ainsi que le potentiel de diffusion V_{bi} sont obtenus en mesurant la capacité de la jonction en fonction de la tension inverse appliquée, c'est à dire à partir des courbes $C^{-2} = f(V)$.

II.2.1. Cas d'une charge d'espace uniforme :

C'est le cas idéal d'une jonction métal-semiconducteur où tous les donneurs sont supposés ionisés et où leur densité N_d est supposée constante. La détermination de N_d se fait grâce à la résolution de l'équation de Poisson à une dimension.

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = - \frac{\rho}{\epsilon_s} \quad (2.21)$$

où ρ est la densité de charge.

Les conditions aux limites associées à l'équation de Poisson sont :

$$\psi = 0 \quad \text{pour } x = 0$$

$$\psi = V_{bi} - V \quad \text{pour } x = W$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = 0 \quad \text{pour } x = W$$

Si le nombre de porteurs mobiles est négligeable, alors la densité de charge ρ vaut:

$$\rho = q N_d \quad (2.22)$$

Pour $x = W$ on a :

$$V_{bi} - V = \frac{q N_d}{\epsilon_s} \frac{W^2}{2} \quad (2.23)$$

Au point $x = 0$, le champ électrique est maximal :

$$E_{\max} = -\frac{\partial \psi}{\partial x} / x=0 = \frac{q N_d}{\epsilon_s} W$$

En utilisant (2.23), on obtient :

$$E_{\max} = \frac{2(V_{bi} - V)}{W} \quad (2.24)$$

La charge totale par unité de surface du métal est :

$$Q = -q N_d W = - \left[2 q N_d \epsilon_s (V_{bi} - V) \right]^{1/2} \quad (2.25)$$

A une variation de tension dV , correspond une variation de charge $-dQ$ sur la surface du métal et une variation $+dQ$ dans le volume du semiconducteur séparées par la largeur W . La capacité différentielle par unité de surface correspondante est :

$$C = \frac{dQ}{dV} = \frac{\epsilon_s}{W} = \left[\frac{q \epsilon_s N_d}{2(V_{bi} - V)} \right]^{1/2} \quad (2.26)$$

En élevant au carré on obtient :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q \epsilon_s N_d} (V_{bi} - V) \quad (2.27)$$

expression classique de la relation $C(V)$ pour une diode Schottky idéale.

Dans le cas d'une charge d'espace uniforme, la courbe $C^{-2} = f(V)$ est une droite impliquant une répartition uniforme d'impuretés dans le semiconducteur ; (figure (2.2)). L'intersection de cette droite avec l'axe des tensions nous permet de déterminer le potentiel interne de diffusion $V_{int} \approx V_{bi}$. De même la pente de la droite $C^{-2} = f(V)$ et l'équation (2.27) nous donnent la concentration N_d des donneurs.

$$C^{-2} = \frac{2}{q \epsilon_s N_d} (V_{bi} - V)$$

on dérive :

$$\frac{d(C^{-2})}{dV} = - \frac{2}{q \epsilon_s N_d}$$

et on obtient la concentration par unité de volume :

$$N_d = - \frac{2}{q \epsilon_s \frac{d(C^{-2})}{dV}} \quad (2.28)$$

ou encore :

$$N_d = - \frac{2}{q \epsilon_s s^2 \frac{d(C^{-2})}{dV}} \quad (2.29)$$

II.2.2. Contribution des porteurs mobiles :

En réalité la densité des porteurs mobiles n'est pas forcément négligeable. Pour un dopage constant et non dégénéré ($N_d < 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), en appliquant la statistique de Boltzmann, la densité de charges dans la zone de charge d'espace s'écrit :

$$\rho = qN_d - qN_d e^{qV/kT} \quad (2.30)$$

L'équation de Poisson s'écrit alors :

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = \frac{-qN_d}{\epsilon} (1 - e^{qV/kT}) \quad (2.31)$$

Après résolution de cette équation [14], on retrouve l'expression de C du paragraphe précédent au terme kT/q près, qui représente la contribution des porteurs mobiles à la charge d'espace.

$$C = \left[\frac{q \epsilon_s N_d}{2(V_{bi} - V - \frac{kT}{q})} \right]^{1/2} \quad (2.32)$$

$$C^{-2} = \frac{2}{q \epsilon_s N_d} (V_{bi} - V - \frac{kT}{q}) \quad (2.33)$$

$$W = \left[\frac{2 \epsilon_s (V_{bi} - V - \frac{kT}{q})}{q N_d} \right]^{1/2} \quad (2.34)$$

La courbe $C^{-2} = f(V)$ est toujours une droite coupant l'axe des tensions au point $V_{int} = V_{bi} - \frac{kT}{q}$. L'expression de N_d ne change pas.

II.2.3. Cas d'une charge d'espace non uniforme :

Dans les cas que nous avons étudiés, $C^{-2} = f(V)$ n'est plus une droite, mais présente 2 portions linéaires distinctes : figure (2.3). Dans ce cas, l'équation de Poisson s'écrit :

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = -\frac{q}{\epsilon_s} N_d(x) \quad (2.35)$$

La résolution de l'équation ci-dessus avec les mêmes conditions aux limites que précédemment nous donne les résultats suivants :

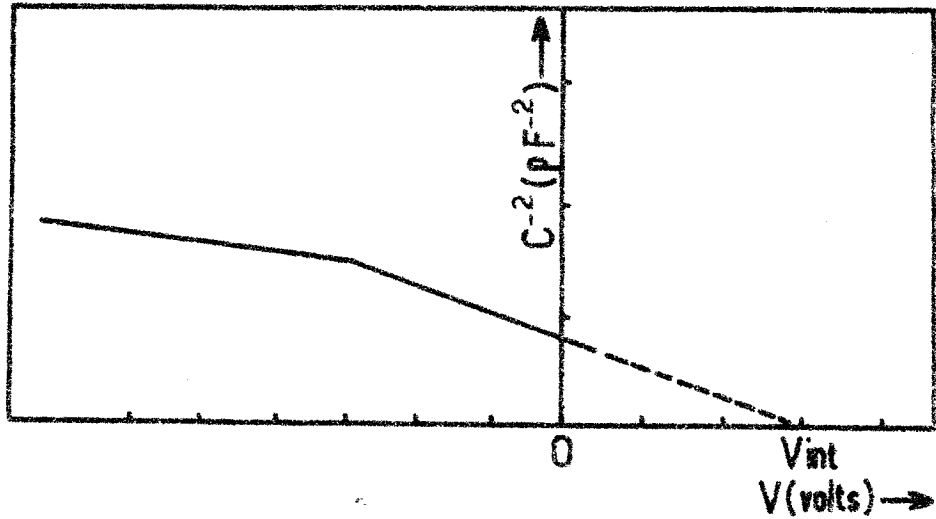


Figure 2.3. : Caractéristique $C^{-2} = f(V)$ d'un contact métal-semiconducteur réel.

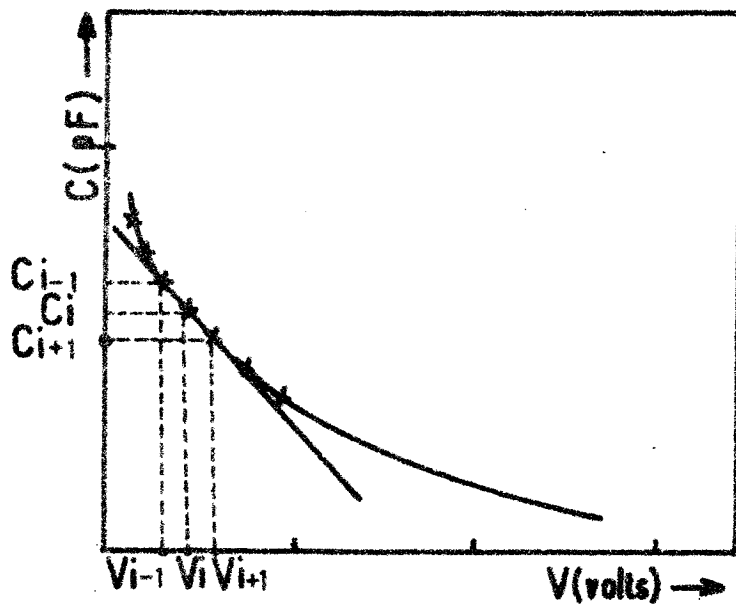


Figure 2.4. : Variation de la capacité en fonction de la tension inverse appliquée. Utilisation de la régression linéaire pour le calcul de la pente de la droite passant par trois points consécutifs.

$$\frac{d(1/C^2)}{dV} = - \frac{2}{q \epsilon_s S^2 N_d(x)} \quad (2.36)$$

et :

$$N_d(x) = - \frac{C^3}{q \epsilon_s S^2} \left(\frac{dV}{dC} \right) \quad (2.37)$$

où :

$$N_d(x) = \frac{-C^3}{q \epsilon_s S^2} \left(\frac{dC}{dV} \right) \quad (2.38)$$

Pour évaluer $\left(\frac{dC}{dV}\right)$ pour une tension V donnée de façon approximative à partir des points expérimentaux, celle-ci est prise égale à la pente de la droite passant par le point central (correspondant à ce V donné) et deux autres points situés de part et d'autre. La méthode est illustrée sur la figure (2.4). Cette pente est calculée par regression linéaire numériquement au microcalculateur en utilisant des programmes en langage Basic qui permettent le tracé de $N_d = f(W)$ et $C^{-2} = f(V)$ (Voir Annexe).

II.2.4. Différentes causes de l'écart au cas idéal :

En réalité le contact idéal n'existe pas et des différences vont apparaitre entre les courbes expérimentales et théoriques. D'après A.M. Goodman [15] les principales causes d'écart sont :

- La variation de la surface effective avec la largeur de la zone de charge d'espace.
- L'effet des pièges dans le semiconducteur.
- L'influence d'une couche interfaciale isolante et des états d'interface à la surface du semiconducteur.
- L'effet de la résistance série d'accès à la jonction.

L'expérience nous a montré que la valeur de la résistance série est faible et influe très peu sur les résultats expérimentaux comme on va le voir par la suite.

II.2.4.1. Surface effective et surface projetée :

Le caractère polycristallin des couches minces de CdS introduit une incertitude importante sur la surface réelle de la jonction que l'on confond avec la surface projetée . Cette incertitude influera sur les courbes expérimentales $C^{-2}(V)$ donc sur N_D . En effet la présence des aspérités dans le CdS crée une surface non plane du semiconducteur ce qui va augmenter la surface réelle entre le semiconducteur et le métal par rapport à la surface mesurée : Figure (2.5)

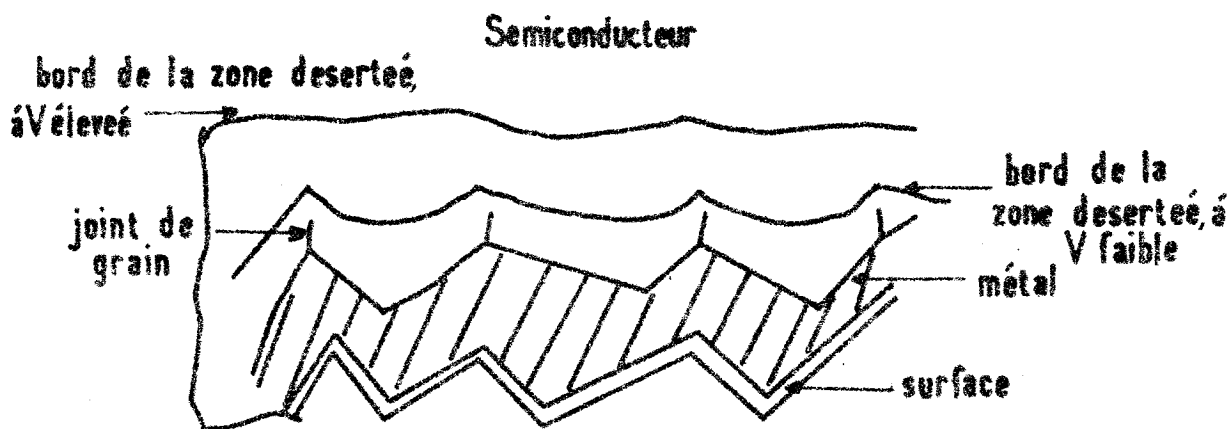


Figure 2.5. : Surface réelle et surface projetée de la jonction.

CHAPITRE III

METHODES EXPERIMENTALES



II.2.4.2. Effet des pièges dans le semiconducteur :

L'existence d'impuretés ainsi que les défauts cristallins dans le CdS font apparaître des niveaux pièges dans la zone désertée du semiconducteur. La présence de ces pièges modifie l'allure de la courbe $C^{-2}(V)$. En effet l'application d'une tension suffisamment élevée va ioniser les centres et la charge totale dans la zone désertée comprendra outre les donneurs ionisés N_D , les centres pièges ionisés.

Dans ce cas, la courbe $C^{-2}(V)$ présentera deux parties linéaires : celle qui correspond aux faibles tensions nous permet de déterminer N_D . Celle qui correspond aux fortes tensions nous permet de déterminer la concentration $N_D + N_T$. N_T étant la densité des centres ionisés : figure (2.3).

II.2.4.3. Couche interfaciale et états d'interface :

D'après la théorie de Cowley et Sze, la barrière de potentiel est gouvernée à la fois par les états d'interface et par la présence entre le métal et le semiconducteur d'une couche interfaciale mince d'épaisseur δ . Ceci entraîne une modification de la capacité qui conduit à une surestimation de ϕ_B . A.M. Goodman [15] définit ϕ_B par la relation suivante :

$$\phi_B(C-V) = V_{int} - 2 \omega^2 R_s^2 P_C^{-1} + \frac{E_C - E_F}{q} + \frac{kT}{q} - \Delta\phi$$

où V_{int} est l'intersection de la droite $C^{-2}=f(V)$ avec l'axe des tensions, P_C la pente de cette droite, ω la pulsation de mesure, $E_C - E_F$ donne la position du niveau de Fermi E_F par rapport au bas de la bande de conduction E_C et $\Delta\phi$ est l'abaissement de la barrière de potentiel dû à l'effet Schottky.

Nous venons de donner les principales méthodes de caractérisation électriques des diodes Schottky en insistant sur certains points qui vont nous être utiles pour l'analyse des résultats obtenus.

Nous abordons maintenant la description des moyens expérimentaux, mis en oeuvre pour mener à bien cette étude.

Après avoir rappelé la théorie de la diode Schottky et les méthodes de caractérisation utilisées, nous allons maintenant exposer comment nous avons réalisé et caractérisé les diodes Cu-CdS, Au-CdS et Ag-CdS. Nous serons également amenés à consacrer une partie de ce chapitre aux techniques de caractérisation des couches polycristallines de CdS utilisées.

III.1. REALISATION DES STRUCTURES SCHOTTKY METAL-SEMICONDUCTEUR.

III.1.1. Dépôt des couches de CdS et réalisation du contact ohmique.

Sur une plaquette de verre ordinaire ou de silice qui sert de contact à la structure, on réalise d'abord une double couche métallique qui servira de contact ohmique aux diodes Schottky. Ce contact est obtenu par évaporations successives d'une couche de chrome, permettant une bonne adhérence au verre et d'une couche d'argent qui assure l'ohmicité du contact. La couche de CdS est alors déposée par évaporation thermique sous vide (10^{-6} torr environ) à partir d'une poudre "MERCK" placée dans un creuset en graphite selon la procédure décrite dans les références [16] [17].

III.1.2. Fabrication des jonctions.

III.1.2.1. Traitement des surfaces des couches minces de CdS.

Avant de procéder à l'évaporation du métal, les couches de CdS doivent subir différents traitements chimiques à savoir :

- Un dégraissage ou nettoyage organique qui a pour but d'éliminer les impuretés organiques. Pour cela, la plaquette de CdS subit un nettoyage ultrasonique successivement dans :
 1. du trichloroéthylène (durant 5 minutes),
 2. de l'acétone (durant 2 minutes),
 3. de l'alcool (durant 2 minutes).
- Un décapage chimique pour éliminer notamment certains atomes étrangers. La couche de CdS dégraissée est alors attaquée avec une solution d'HCl (1N) dans un bac à ultrasons durant 3 minutes.
- Un rinçage à l'eau distillée afin d'éliminer les traces d'HCl. Cette opération qui dure 10 minutes est réalisée dans la cuve à ultrasons contenant l'eau distillée.

Enfin les plaquettes sont conservées dans de l'alcool jusqu'à leur fixation dans l'enceinte à vide pour l'évaporation du contact redresseur. Au préalable, les plaquettes sont séchées avec de l'azote sec.

III.1.2.2. Evaporation du métal.

L'évaporation du métal (argent, cuivre ou or) se fait dans un groupe à vide "Leybold-Heraeus". Il comprend une pompe primaire à palettes, une pompe à diffusion d'huile et des vannes électropneumatiques. La pression limite de travail dans l'enceinte est de 10^{-6} mbar. A l'intérieur de l'enceinte est installé un porte-échantillon sur lequel sont posées les plaquettes de CdS. Un creuset en tungstène chauffé par effet joule, permet la réalisation de plots métalliques de 1 à 2cm de diamètre à travers le masque. Pour plus de précautions et afin d'éliminer certaines impuretés, on procède avant l'évaporation à un dégazage du creuset. Une balance à quartz est utilisée pour mesurer l'épaisseur du dépôt métallique pendant l'évaporation : figure (3.1).

Pour une manipulation aisée de l'échantillon, les contacts électriques seront pris soit par pression mécanique soit à la laque d'argent : figure (3.2).

III.2. TECHNIQUES DE CARACTERISATION UTILISEES ET DISPOSITIFS DE MESURE.

III.2.1. Caractérisation des couches minces de CdS .

III.2.1.1. Microscopie électronique à balayage :

L'observation de l'état de surface des couches de CdS ainsi que celle des joints de grains a été effectuée en utilisant le microscope électronique à balayage PHILIPS PSEM 505 du laboratoire du C.E.N. . L'observation a été faite sur des couches de CdS avant et après décapage par HCl.

III.2.1.2. Conductivité des couches minces de CdS :

Une autre manière de caractériser les couches minces de CdS polycristallines est l'étude de la conductivité de ces couches en fonction de la température.

L'échantillon est placé dans un cryostat à azote liquide de type "Oxford" permettant d'étudier la conduction du matériau en fonction de la température. L'échantillon est polarisé sous une tension de quelques volts. Un électromètre de type "Keithley 614" permet de mesurer le courant (figure 3.3). Des courbes $\ln I = f(10^3/T)$ ont été tracées .

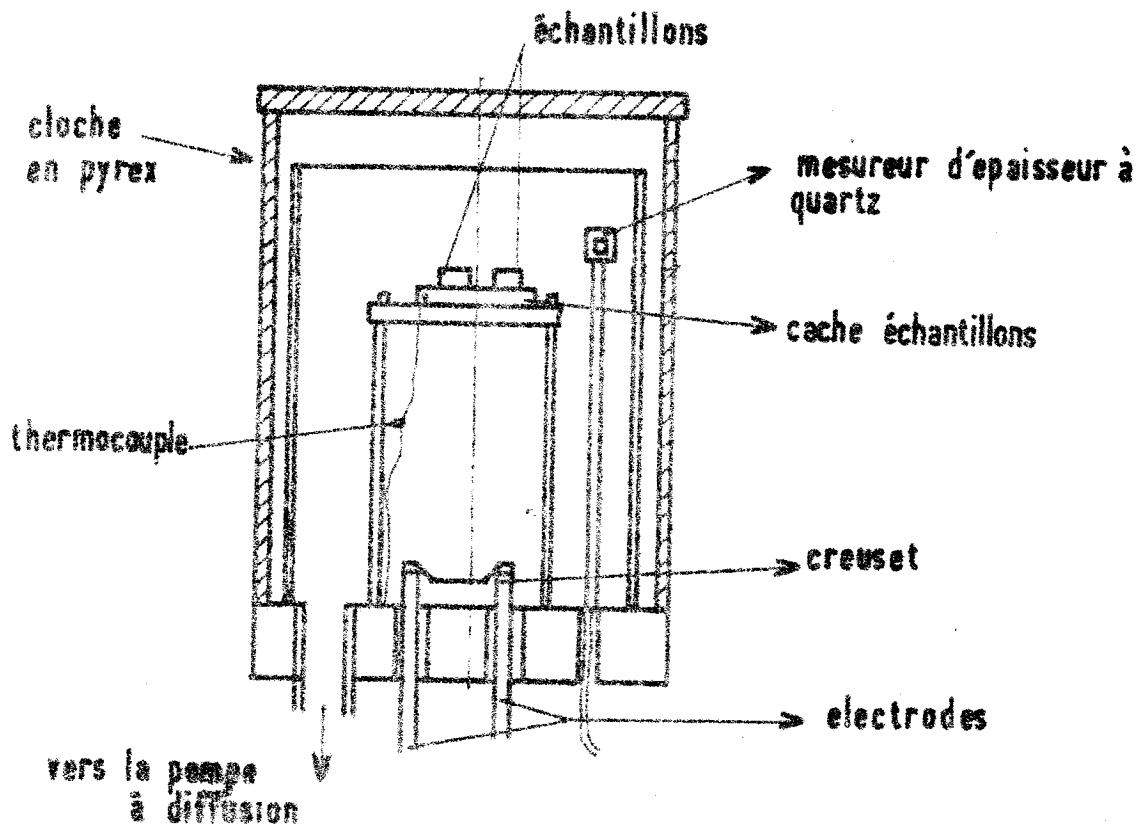


Figure 3.1. : Enceinte d'évaporation pour la réalisation du contact métallique redresseur.

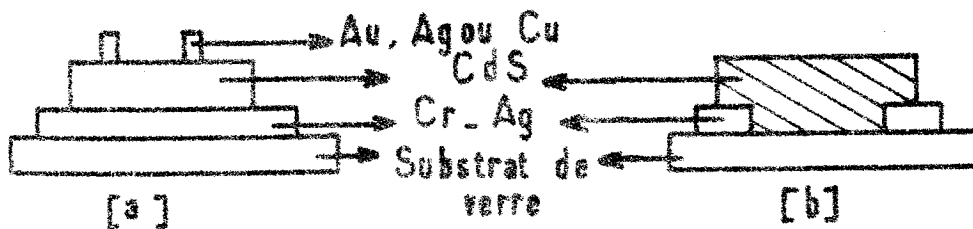


Figure 3.2. : Schémas des structures étudiées

(a) : diodes Schottky

(b) : couches de CdS utilisées dans la caractérisation électro-optique.

III.2.1.3. Spectre d'absorption :

L'étude de l'absorption optique se fait à partir de la transmission des échantillons . Les mesures ont été faites à l'aide d'un spectrophotomètre à réseau servant à disperser la lumière blanche et à double faisceau.

Pour tracer la courbe de transmission en fonction de la longueur d'onde, nous avons fait le rapport entre l'énergie ayant traversée le substrat et la couche et celle reçue directement par la cellule photovoltaïque de détection.

III.2.1.4. Photoconductivité des couches minces de CdS :

L'étude de la photoconductivité des couches minces de CdS nécessite l'enregistrement de la variation de la réponse spectrale du photocourant de la couche mince en fonction de la longueur d'onde.

L'échantillon est polarisé sous une tension de quelques volts. Une lampe de tungstène fournit le faisceau lumineux qui traverse des filtres interférentiels variant de 400 nm à 1100 nm par pas de 20 nm. Une thermopile **Eppley** permet de mesurer la puissance monochromatique incidente.

III.2.2. Relevé des caractéristiques électriques des structures Schottky .

III.2.2.1. Caractéristiques I (V , T) :

Le dispositif de mesure pour la caractérisation du courant en fonction de la tension et de la température est représenté sur la figure (3.5) . Il comprend un générateur de type "Tektronix FG 504 " permettant de générer une rampe de tension , une table traçante " Sefram " ainsi qu'un cryostat "Oxford" .

III.2.2.2. Caractéristiques C (V) :

Le dispositif de mesure de la capacité en fonction de la tension à température ambiante est représenté sur la figure (3.6) . Il comprend un pont automatique PAR 410 , une capacité étalon permettant des mesures différentielles ainsi qu'une table traçante "Sefram " .

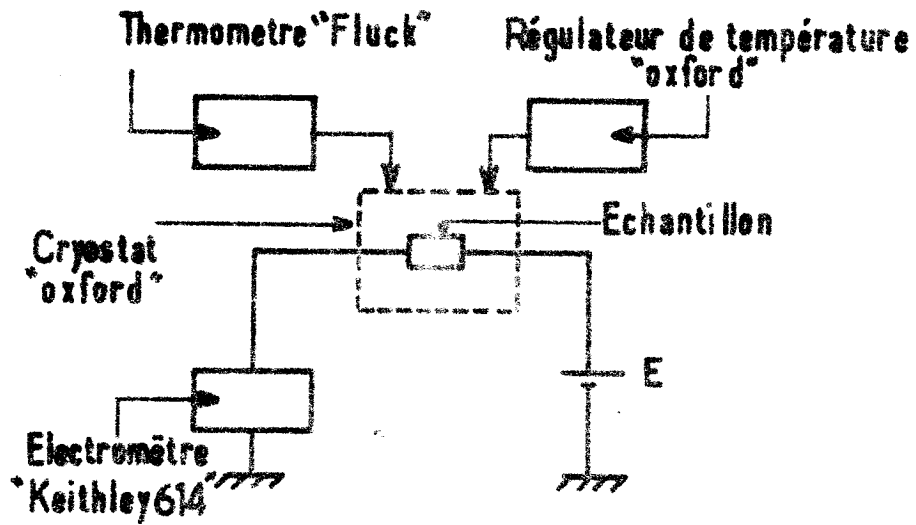


Figure 3.3. : Montage expérimental pour la mesure de la conductivité.

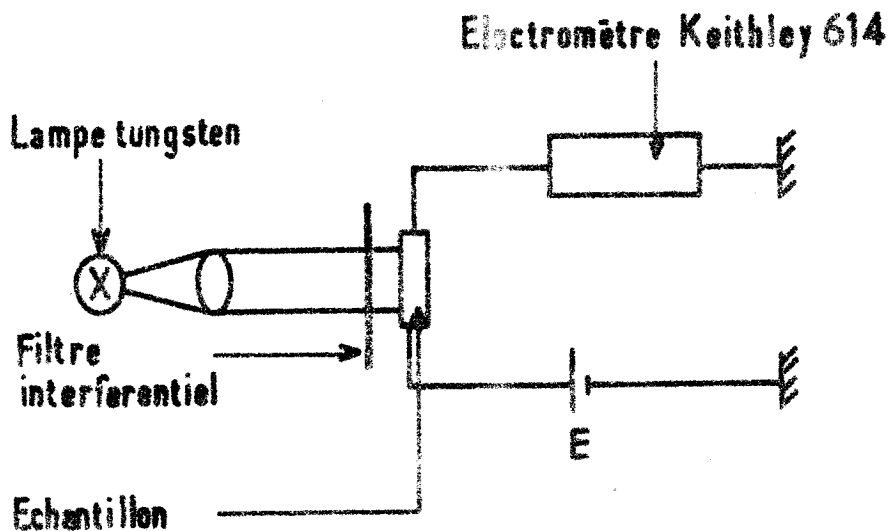


Figure 3.4. : Schéma de principe des mesures de photo-conductivité.

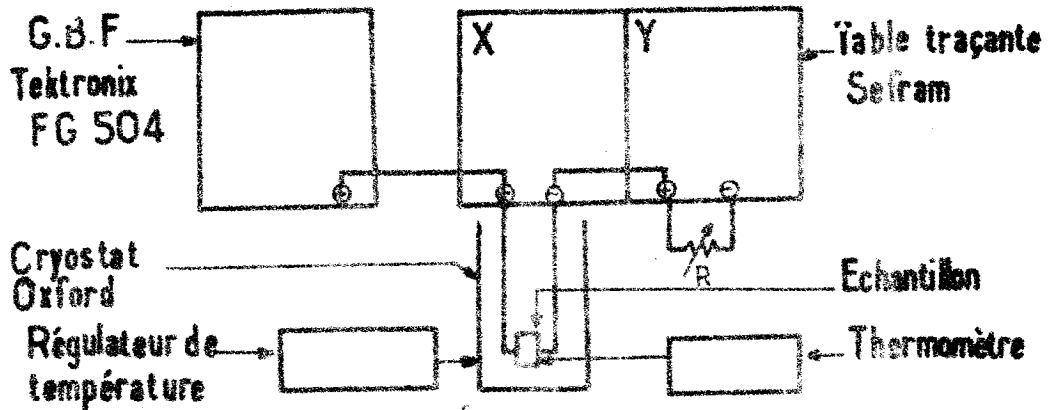


Figure 3.5. : Montage expérimental pour la caractérisation du courant en fonction de la tension et de la température.

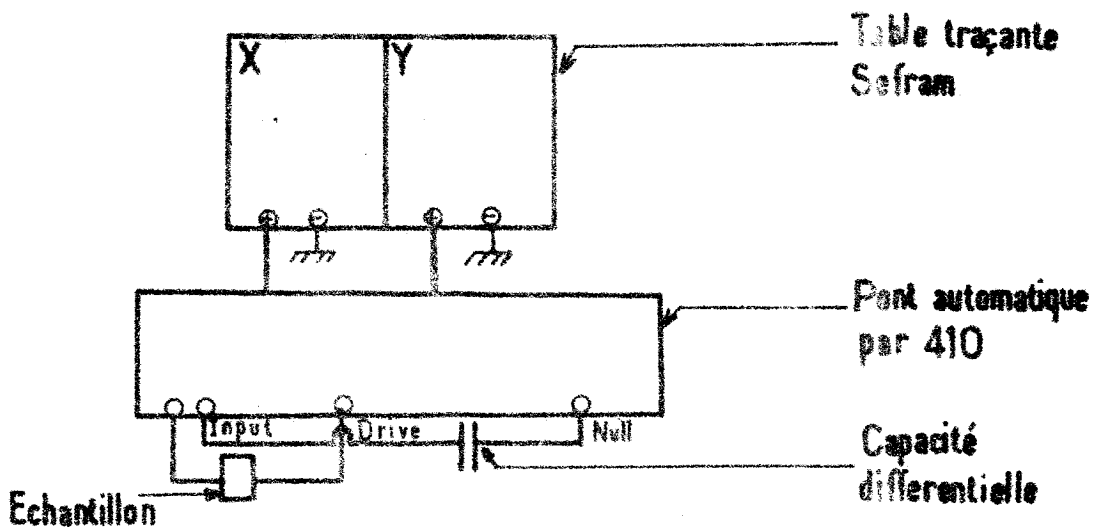


Figure 3.6. : Dispositif de mesure de la capacité en fonction de la tension à température ambiante.

III.3. ELABORATION DE PROGRAMMES POUR LE TRACE DES COURBES.

Des programmes sur le calculateur HP 86 B utilisant le langage BASIC ont été élaborés pour le tracé des courbes $C^{-2}(V)$ et $N_d(W)$.

Ces programmes ont été réalisés en utilisant les relevés des grandeurs expérimentales et les relations théoriques (2.36) et (2.38).

Dans la détermination des courbes de profils des donneurs $N_d(W)$, la valeur de la dérivée au point d'itération (C_i, V_i) est prise égale approximativement à la pente de la droite passant par trois (03) points d'incrémentations successive (C_{i-1}, V_{i-1}) , (C_i, V_i) et (C_{i+1}, V_{i+1}) . Cette pente est déterminée par régression linéaire.

Le programme en langage basic est donné en annexe.

CHAPITRE IV

PRESENTATIONS ET INTERPRETATIONS DES RESULTATS



Ce dernier chapitre est consacré à la présentation et à l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus de façon reproductible sur les couches de CdS et sur les différents types de diodes réalisées . Nous allons commencer par présenter les résultats concernant la formation de la barrière en montrant comment elle prend naissance . Par la suite , une étude de l'évolution des caractéristiques électriques des diodes Schottky en fonction du recuit sera présentée. Finalement nous aborderons l'étude des phénomènes de conduction régissant le transport de charges.

IV.1. PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES DES COUCHES MINCES DE CdS.

IV.1.1. Microscopie Electronique à Balayage (M.E.B) :

Le microscope électronique à balayage nous a permis de faire la corrélation entre la structure topographique des couches de CdS et leurs conditions de préparation. Par ailleurs, il nous a permis d'observer l'état de surface ainsi que les joints de grains, leur taille et les épaisseurs des couches qui peuvent être déterminées.

La micrographie de la figure (4.1) montre des surfaces relativement lisses des couches de CdS non décapées. Telles qu'elles sont, ces couches ne sont pas intéressantes ni pour la réalisation de diodes Schottky ni pour celles des cellules solaires Cu_2S-CdS . En effet, sans décapage on ignore absolument la qualité de la surface du contact. Elle pourrait être fortement contaminée par l'adsorption de gaz et des impuretés de l'atmosphère, ce qui rend évidemment les caractéristiques du contact Schottky peu reproductibles d'un lot à l'autre.

Après décapage des couches à l'HCl, la micrographie de la figure (4.2) met en évidence une structure pyramidale déjà rencontrée par d'autres auteurs [18],[19]. Cette structure permet une augmentation de la surface spécifique de la couche et favorise le piégeage de la lumière par multiples réflexions. C'est cet effet de texturisation qui est généralement utilisé pour améliorer le rendement des cellules solaires. Par contre, dans l'étude des structures Schottky, ces pyramides vont induire des erreurs quant à la détermination de la surface effective. Malheureusement ce décapage est nécessaire pour la réalisation des diodes Schottky de bonne qualité.

Afin de déterminer la taille des grains des couches de CdS évaporé, il est nécessaire de relever d'abord les joints de grains. Cette opération est réalisée selon la procédure suivante : La couche de CdS préalablement décapée à l'HCl est trempée dans une solution de $CuCl$ durant 10 secondes environ afin de réaliser, à la surface, une fine couche de Cu_xS de quelques dixièmes de μm selon la réaction



Figure 4.1. : Surface d'une couche de CdS non décapée vue au M.E.B.

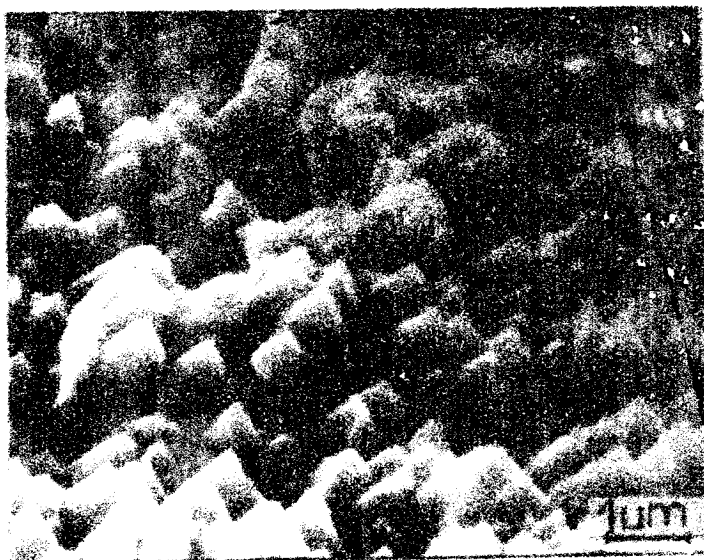


Figure 4.2. : Mise en évidence de la structure pyramidale de grains de CdS après décapage.



Figure 4.3 : Surface de la cellule $\text{Cu}_2\text{S-CdS}$ décapée avec NaCN : révélation des joints de grains.



Figure 4.4. : Micrographie d'une couche de CdS utilisée pour la détermination de l'épaisseur du CdS .

chimique suivante [20][21] :



Comme cette réaction est connue pour s'opérer préférentiellement le long des joints de grains, la suppression du Cu_2S avec du Cyanure de potassium (K.CN) ou du Cyanure de sodium (NaCN) va permettre de révéler les joints de grains. La micrographie de la figure (4.3) montre les résultats d'une telle expérience où on peut apprécier la taille des grains de CdS pouvant aller jusqu'à 5 μm . La micrographie de la figure (4.4) montre une vue transversale de la couche de CdS permettant de mesurer une épaisseur de CdS de 50 μm .

IV.1.2. Spectre d'absorption :

Le spectre de transmission du CdS en fonction de la longueur d'onde est représenté sur la figure (4.5). Le seuil d'absorption de nos couches apparaît pour une longueur d'onde de 0,521 μm environ. En exprimant la largeur de la bande interdite en eV, l'expression de la longueur d'onde est donnée par la relation ci-dessous [22] :

$$\lambda_{\text{seuil}}(\text{nm}) = \frac{1,24}{E_g(\text{eV})} \quad (4.1)$$

ce qui conduit dans le cas présent à une bande interdite de 2,38 eV. Ce résultat est proche de ceux qu'on trouve dans la littérature [6] [23] et qui sont compris entre 2,39 et 2,43 eV. Notre résultat qui correspond à une valeur faible de E_g peut être dû à un désordre dans l'arrangement des cristaux dans le CdS polycristallin conduisant à la création de concentration élevée de défauts natifs. Ces derniers peuvent présenter des niveaux d'énergie près des bandes intrinsèques réduisant ainsi la largeur de la bande interdite.

IV.1.3. Conductivité à l'obscurité des couches minces de CdS :

Dans le CdS non dopé, le courant d'obscurité est régi par la présence de centres donneurs et accepteurs. Les centres donneurs sont principalement des lacunes de soufre et des interstitiels de cadmium; par contre les centres accepteurs sont des lacunes de cadmium [24]. Le CdS étant de nature de type n, la densité des centres donneurs est alors beaucoup plus importante que celle des centres accepteurs.

Dans le CdS polycristallin, la conductivité est fortement influencée par la présence de joints de grains, de dislocations ainsi que d'autres défauts du réseau cristallin. A tous ces défauts correspond un nombre important de niveaux d'énergie localisés dans la bande interdite.

L'étude de la conductivité a été faite sur des échantillons de couches minces de CdS préparés sous les mêmes conditions. Sur la figure (4.6), est présenté un exemple des courbes $\ln I = f(10^3/T)$ pour deux échantillons. On constate que ces courbes comportent deux domaines linéaires auxquels on peut faire correspondre deux énergies d'activation. De plus, ces courbes ne présentent aucune différence appréciable quant à leur énergie d'activation. L'écart, bien mince entre 0,18eV et 0,19eV pour les basses températures ainsi qu'entre 0,28eV et 0,32eV pour les hautes températures laisse supposer qu'il s'agit de deux énergies d'activation localisées à 0,18 et 0,30 eV environ.

Dans le domaine des basses températures, les couches sont résistives, le courant est de l'ordre de quelques pA pour une tension appliquée de 5V et l'énergie d'activation est de l'ordre de 0,18 eV. Les auteurs qui considèrent le comportement de la couche comme celui d'un monocristal font correspondre cette énergie d'activation à celle des défauts natifs qui pourraient être ici des lacunes de cadmium [25]. Par contre, dans le cas d'un polycristal, cette énergie peut s'interpréter comme étant l'énergie d'activation d'une barrière de potentiel intergranulaire [26] régissant la densité des porteurs et leur mobilité.

Dans le domaine des hautes températures, les couches sont beaucoup plus conductrices et l'énergie d'activation est de l'ordre de 0,30 eV. Dans le cas d'un monocristal ou d'un polycristal particulier où les barrières de potentiel intergranulaires n'existent pas, où à la rigueur lorsque les cristallites sont entièrement désertées, les énergies d'activations peuvent être reliées aux niveaux donneurs tels que des lacunes de soufre. D'une autre manière, l'énergie d'activation observée peut être dominée par l'effet des barrières de potentiel intergranulaires qui se révèle par une activation énergétique de la mobilité apparente des porteurs libres dans nos couches de CdS polycristallines.

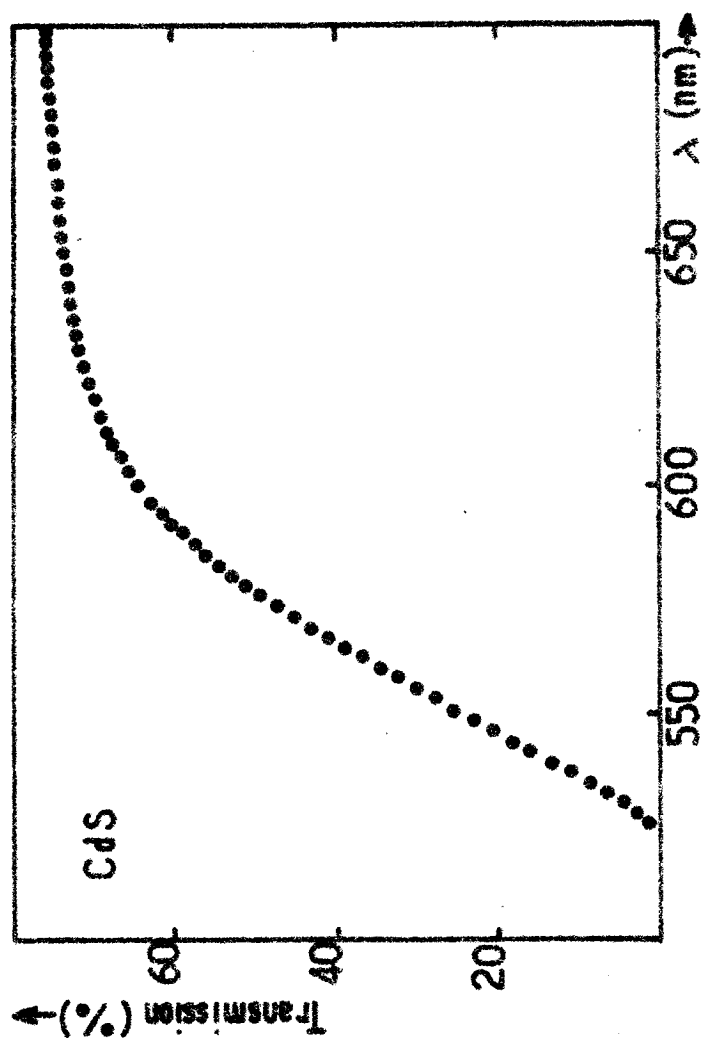
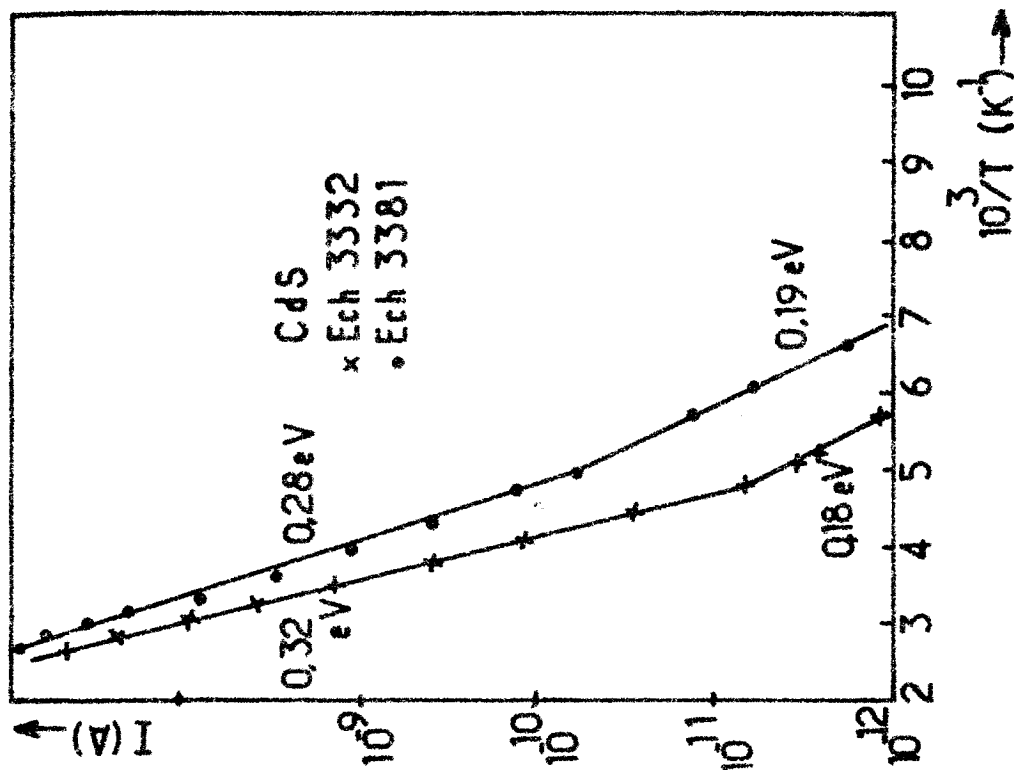


Figure : 4.5. Spectre de transmission typique de la couche de CdS.

Figure : 4.6. Variation du courant en fonction de la température des couches minces de CdS.

IV.1.4. Photoconductivité :

La variation de la réponse spectrale du photocourant de la couche mince en fonction de la longueur d'onde permet d'étudier la photoconductivité.

La courbe du photocourant en fonction de la longueur d'onde de la figure (4.7) présente un maximum aux environs de 520nm ce qui correspond au pic de photoconductivité des couches de CdS de bonnes qualités [2|25|27]. A ce pic de photoconductivité correspond une valeur du seuil d'absorption de 2,39eV, valeur voisine de celles qui sont couramment observées pour le "gap" du CdS. On constate que ce résultat concorde avec la valeur de la largeur de la bande interdite déduite à partir de la courbe de transmission.

Ces résultats nous ont permis de vérifier la reproductibilité des couches de CdS préparées au laboratoire. En effet les couches utilisées pour la réalisation des diodes Schottky ont des caractéristiques physico-chimiques aussi voisines les unes des autres.

IV.2. ETUDE DES DIODES SCHOTTKY Au-CdS, Cu-CdS et Ag-CdS .

IV.2.1. Formation de la barrière Schottky .

IV.2.1.1. Description et mise en évidence du phénomène :

a) Par les caractéristiques I-V : L'étude des caractéristiques courant-tension montre que la courbe I-V d'une diode Schottky juste après le dépôt du métal est similaire à celle d'une résistance pure. L'effet redresseur est peu marqué au départ mais il s'accroît après. La barrière de potentiel ne se forme qu'au bout d'une certaine période d'exposition à l'atmosphère comme le montre la figure (4.8). La durée de cette période dépend de la nature du métal, de son épaisseur ainsi que de l'atmosphère où évoluent les diodes.

En effet, les résultats obtenus nous ont montré que l'évolution la plus rapide est celle des Schottky Au-CdS, les plus longues étant celles des Schottky Cu-CdS et Ag-CdS si les autres conditions sont maintenues les mêmes (Cf. Chapitre III).

De même si les diodes sont mises sous vide primaire (10^{-3} à 10^{-2} torr), elles évoluent beaucoup plus lentement que si elles étaient exposées à l'atmosphère.

Aussi, si l'épaisseur du métal est inférieure à 1000 Å environ la barrière commence à se former après quelques heures (cela dépend du métal utilisé). Par contre, si elle est supérieure à 5000 Å, l'évolution est négligeable même après

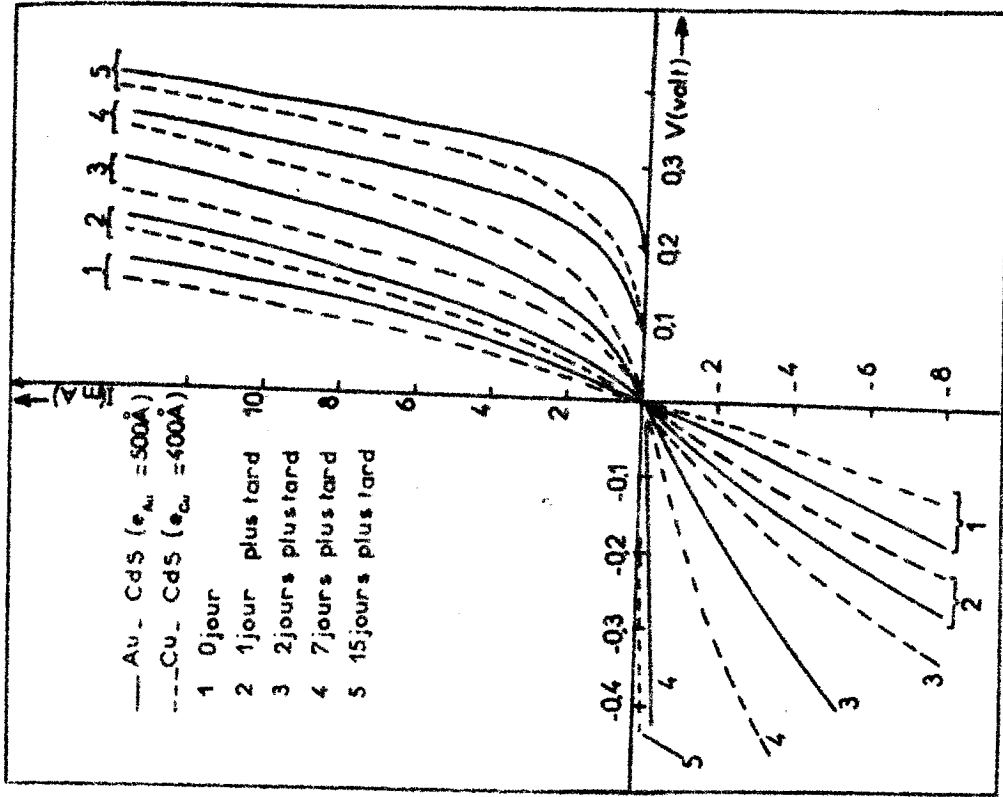


Figure : 4.8. Evolution typique des courbes I-V de diodes Au-CdS et Cu-CdS en fonction de la durée d'exposition à l'air.

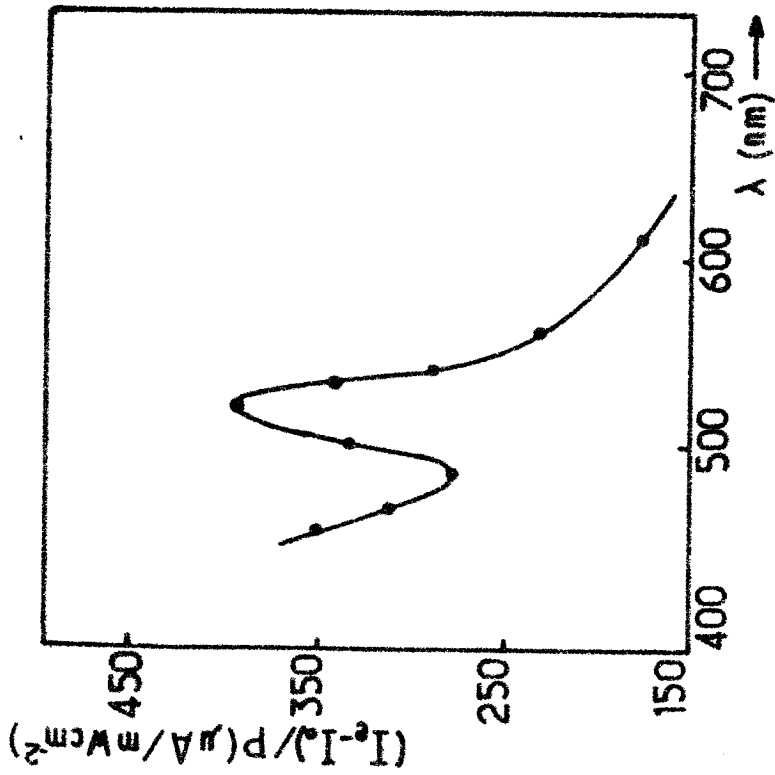


Figure: 4.7. Courbe de photoconductivité d'une couche de CdS.

plusieurs mois d'exposition à l'air surtout pour les diodes au cuivre et à l'argent.

Par ailleurs, si la couche superficielle du CdS préalablement exposée à l'air n'est pas décapée, on obtient à tous les coups un effet de redressement juste après l'évaporation du métal. Malheureusement ces diodes ne sont pas de bonne qualité à cause de la couche interfaciale fortement polluée [15][19].

L'ensemble de ces résultats nous conduit à lier l'origine de la formation de la barrière à un phénomène de diffusion de l'oxygène de l'air à travers le métal du contact redresseur vers la couche superficielle du CdS. Cet effet de diffusion de l'oxygène a été d'ailleurs observé par Ponpon et al [28] sur les diodes Schottky au silicium. Selon ces auteurs, l'oxygène serait responsable de la formation de la barrière Schottky. En effet, quel que soit le métal utilisé ces auteurs observent que juste après le dépôt du contact métallique, la diode se comporte comme une résistance. L'effet de redressement est obtenu seulement après une exposition des échantillons dans une atmosphère d'oxygène.

Les figures (4.9) et (4.10) illustrent un exemple d'évolution des caractéristiques I-V en coordonnées semi-logarithmiques des diodes Au-CdS et Cu-CdS respectivement. On constate que les courbes deviennent de plus en plus linéaires au fur et à mesure de l'écoulement du temps d'exposition à l'air ; ce qui s'accompagne d'une diminution du courant de saturation. Ce phénomène se traduit par un rapprochement du facteur d'idéalité vers l'unité et une augmentation de la hauteur de barrière vers la valeur couramment observée dans la littérature comme on le voit sur les figures (4.11) et (4.12).

En effet les hauteurs de barrière se stabilisent autour de 0.72 eV pour le contact Au-CdS, autour de 0.64 eV pour les Schottky au cuivre et 0.59 eV pour l'argent. Ces valeurs sont d'ailleurs retrouvées par de nombreux auteurs [6][14][15][29]. Les courbes d'évolution du facteur n montre que ce paramètre tend vers 1,3 aussi bien pour l'or que pour le cuivre. Cependant les valeurs initiales de ce facteur varient généralement d'un échantillon à un autre. Pour un même type de diode, cela dépend probablement des légères différences entre les premiers soins apportés lors de la réalisation des échantillons (surtout le décapage du CdS). Cependant dans le cas précis de cet exemple, les valeurs de n initiales sont d'environ 3 pour les diodes à l'or et de 1,90 pour le cuivre. Ceci montre que les courbes I-V initiales sont beaucoup plus ohmiques pour les diodes Au-CdS que pour celles des diodes Cu-CdS. Dans ce dernier cas, l'effet d'une formation rapide d'un complexe Cu_xS qui serait responsable du léger redressement initial n'est pas à écarter.

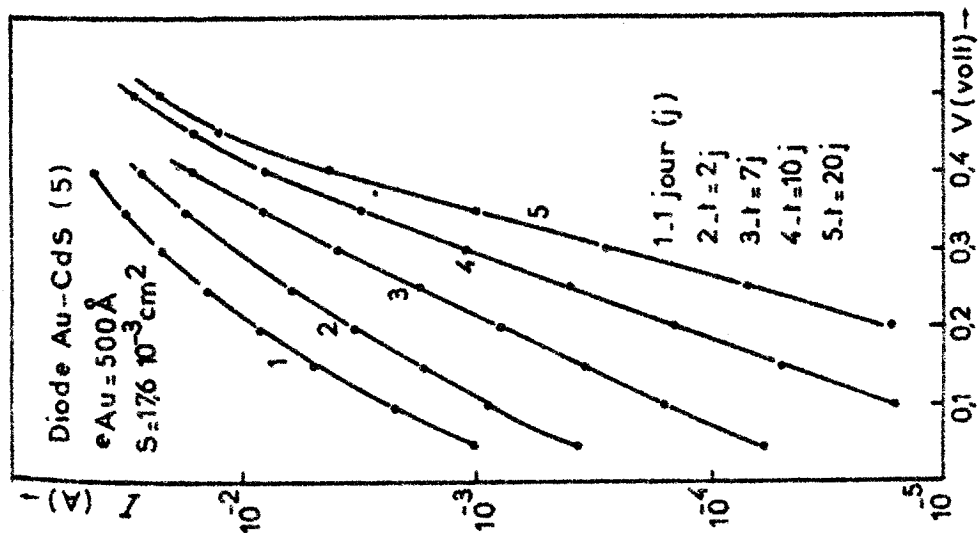


Figure : 4.9. Variation des courbes $\ln I = f(V)$ d'une diode Au-CdS en fonction du temps d'exposition à l'air.

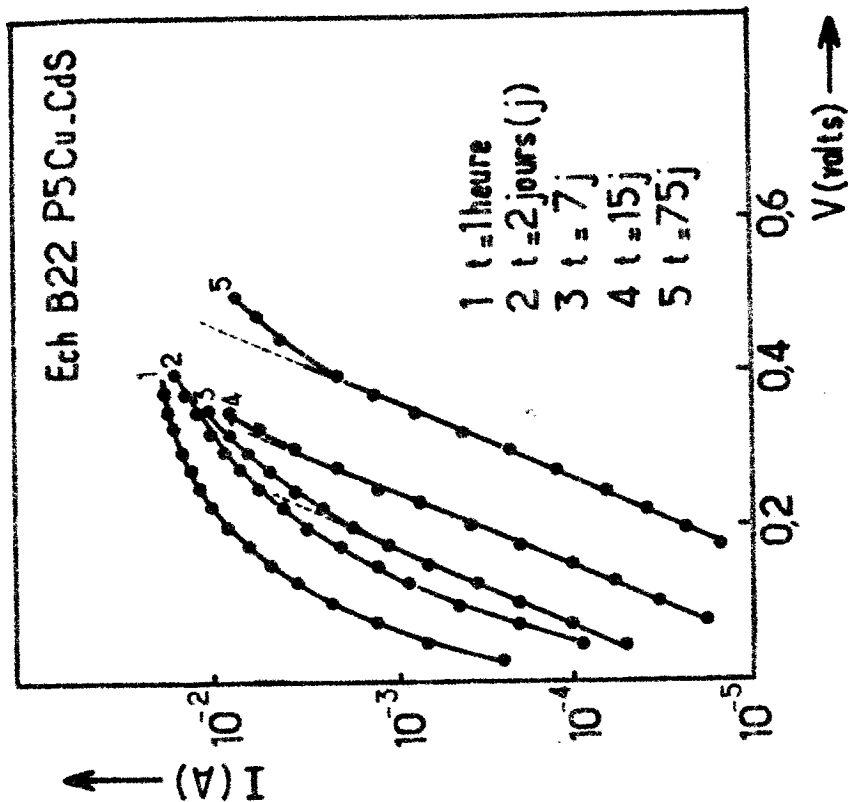


Figure : 4.10. Variation des courbes $\ln I = f(V)$ d'une diode Cu-CdS en fonction du temps d'exposition à l'air.

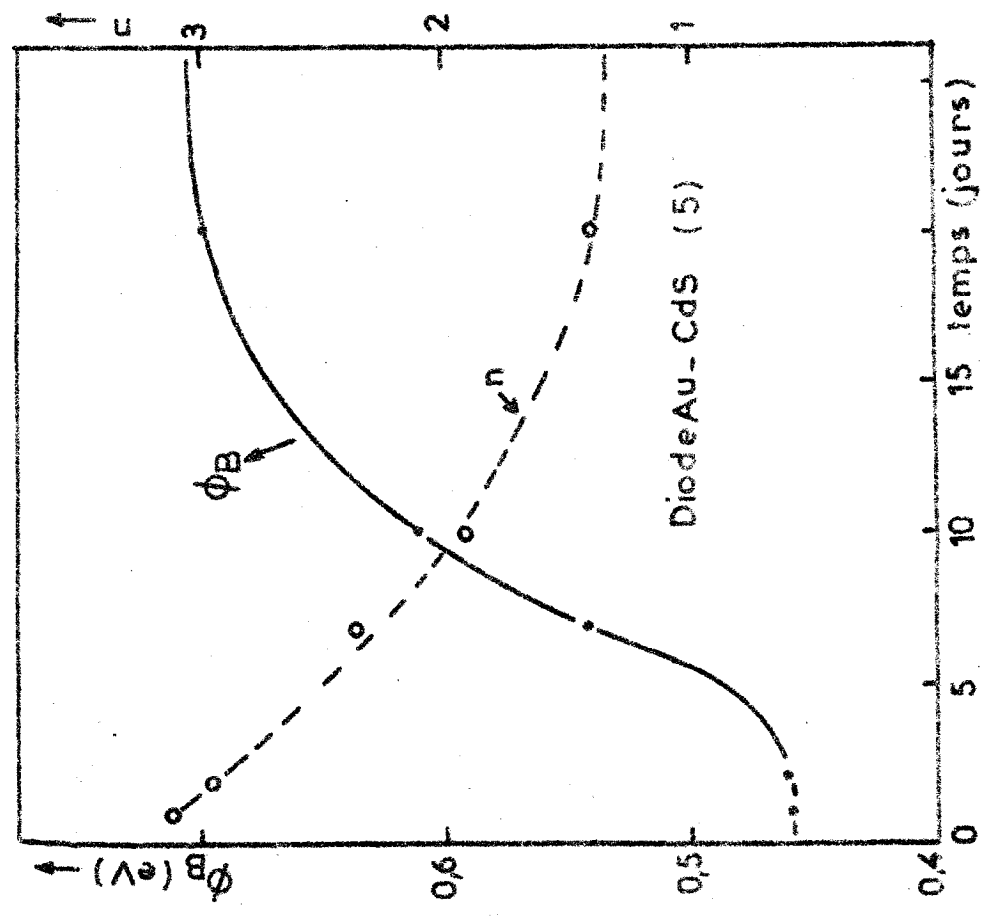


Figure : 4.11. Evolution de la hauteur de barrière ϕ_B et du facteur d'idéalité n d'une diode Au-CdS en fonction du temps d'exposition à l'air

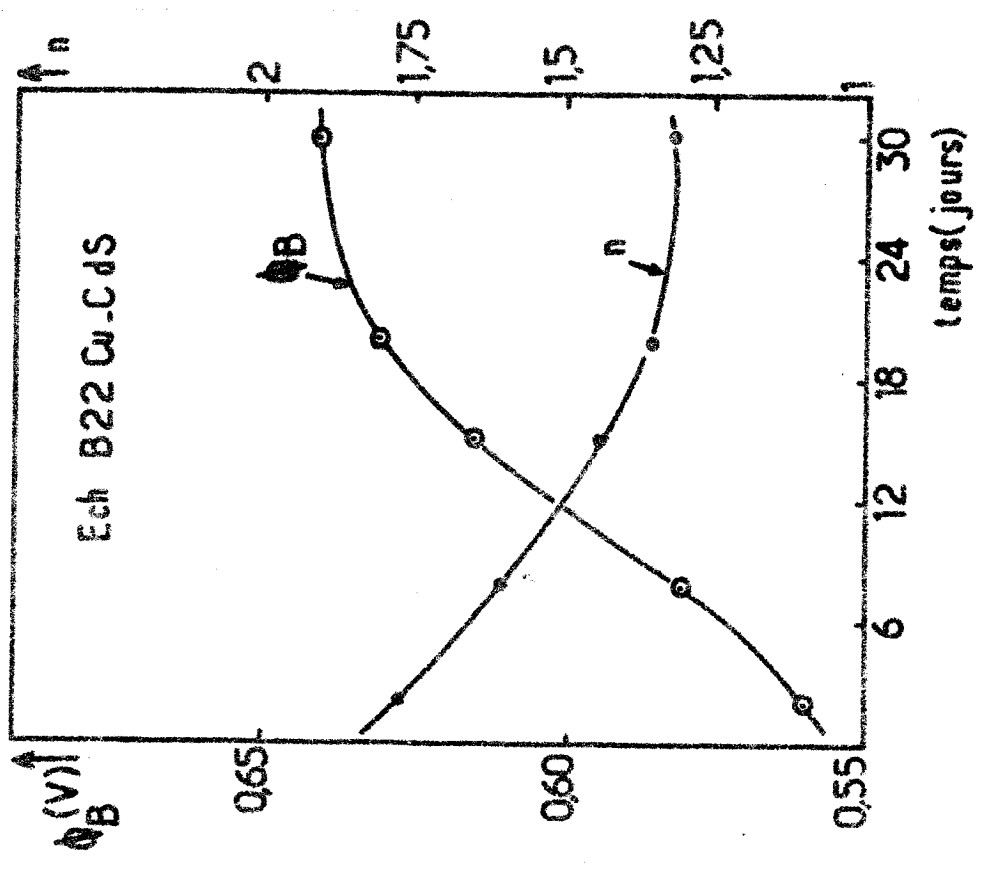


Figure : 4.12. Evolution de la hauteur de barrière ϕ_B et du facteur d'idéalité n d'une diode Cu-CdS en fonction du temps d'exposition à l'air.

b) Par les caractéristiques C-V : Les figures (4.13) et (4.14) représentent un exemple d'évolution des courbes C-V d'une diode Au-CdS et Cu-CdS. Les courbes présentent un pic dans la région des tensions négatives. Ce pic se déplace vers la région de polarisation positive pour se stabiliser dans cette dernière zone à la fin de la période de l'évolution. Le déplacement de ce pic est accompagné par une diminution de la capacité au cours du temps.

Les figures (4.15) et (4.16) représentent les courbes C^{-2} -V d'une diode Au-CdS et Cu-CdS à l'intérieur desquelles sont illustrées les courbes correspondantes de l'évolution de la hauteur de barrière ϕ_B (C-V) en fonction du temps.

Les courbes (C^{-2} -V) prédisent d'ores et déjà une évolution de N_D car on observe qu'elles sont en générale constituées au départ de deux parties linéaires. Les pentes des premières parties sont plus faibles que dans les deuxièmes tranches. Ceci pourrait être dû à une compensation des donneurs par des atomes accepteurs qui diffusent dans le CdS au cours du temps conduisant à l'existence d'une pente à l'interface différente de celle du volume du CdS. Néanmoins, les courbes relatives à l'or finissent, en générale, par s'uniformiser, c'est à dire par présenter une seule partie linéaire; ce qui n'est pas le cas pour les diodes au cuivre et à l'argent.

Les profils des donneurs N_D en fonction de la profondeur W , correspondant aux courbes C^{-2} -V précédentes, sont représentés sur les figures (4.17) et (4.18). On constate d'abord que la concentration des donneurs N_D diminue au cours du temps écoulé et finit pas s'uniformiser du moins pour les diodes à l'or.

Les premières courbes (1,2 et 3) doivent probablement leur allure au comportement initial ohmique de la diode qui donnerait des artefacts de mesure de capacité puisqu'à ces courbes correspondent des caractéristiques I-V ohmiques. Les valeurs de N_D les plus probables s'obtiendraient après la formation de l'effet redresseur.

L'évolution temporelle de ces courbes pourrait également être interprétée comme une diminution effective des donneurs provoquée par une compensation du CdS par l'oxygène ou (sous réserve) par le métal du contact supérieur. En effet l'or, l'argent et le cuivre étant accepteurs dans le CdS [2], la diffusion du métal dans le CdS peut, elle aussi, provoquer une compensation des donneurs; mais elle n'a aucun rôle quant à la formation de l'effet redresseur car, dans le cas contraire, l'effet de redressement devrait apparaître quelle que soit l'épaisseur du métal et quelle que soit l'atmosphère où évoluent les diodes.

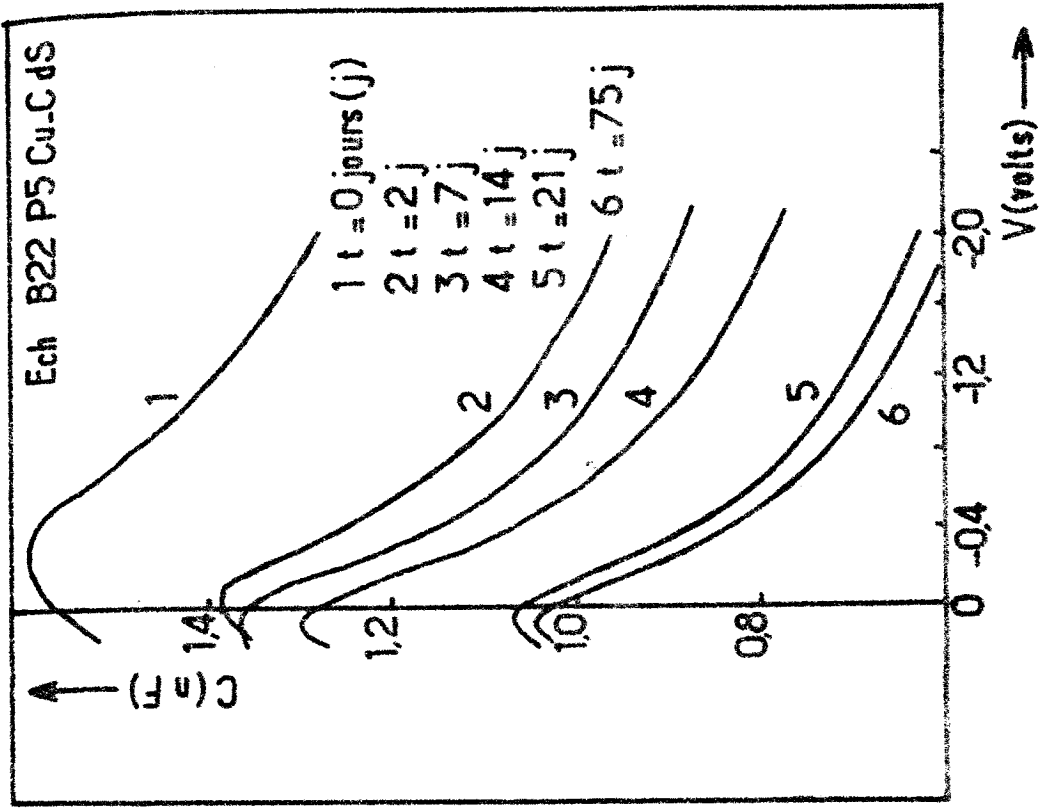


Figure : 4.14. Evolution des courbes capacité-tension d'une diode Cu-CdS, en fonction du temps d'exposition à l'air.

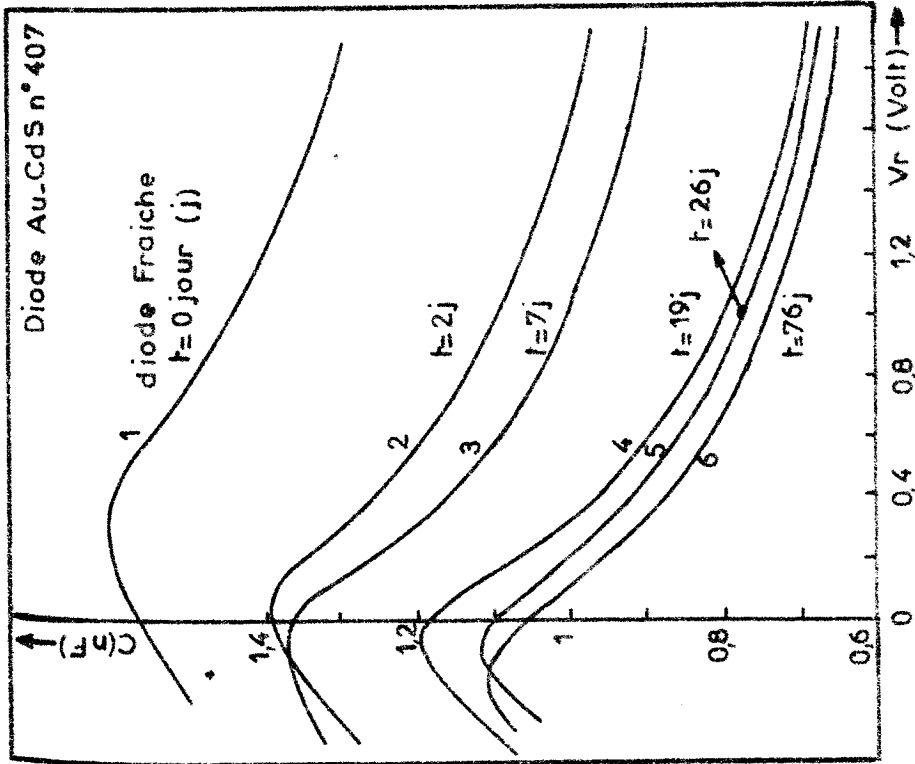


Figure : 4.13. Evolution des courbes capacité-tension d'une diode Au-CdS, en fonction du temps d'exposition à l'air.

Quant aux courbes ϕ_B (C-V) = f(t) des figures (4.15) et (4.16), elles présentent deux étapes que nous avons séparées par une frontière en traits discontinus : la première correspond à une phase de diminution rapide de ϕ_B et la seconde à une augmentation modérée de ce paramètre . La première période correspond à des mesures faites sur des diodes quand elles présentaient un caractère ohmique. Dans ce cas, ces mesures de capacité n'ont peut être pas une signification physique mais peuvent signaler, en tous cas, par la variation brusque de ϕ_B , la tendance de la disparition du caractère ohmique. Durant cette période, l'oxygène diffuse à travers le métal du contact supérieur et s'accumule à l'interface . Cette première phase est également indiquée sur les courbes de variation de ϕ_B (I-V) par le front de montée (voir fig. 4.11 et 4.12).

La comparaison des courbes d'évolution temporelle de ϕ_B (C-V) des diodes à l'or et au cuivre montre que cette première période est plus courte pour l'or que pour le cuivre ; ce qui peut indiquer que l'oxygène diffuse beaucoup plus rapidement dans l'or que dans le cuivre . Ceci est tout à fait normal dans la mesure où la diffusion de l'oxygène à travers le métal dépend, en plus des coefficients de diffusion , du pouvoir d'oxydation du métal ; c'est à dire, de l'enthalpie de formation de l'oxyde . Quand cette énergie est grande l'oxygène diffuse lentement et inversement . Cette énergie étant plus faible pour l'or qui est un métal noble donc peu oxydable [28] ; ce qui explique la lenteur de l'évolution des Schottky au cuivre et à l'argent par rapport à celle de l'or.

La deuxième période correspond en quelque sorte à une phase de "vieillessement de diodes" ("aging effect") qui a été déjà observée par de nombreux auteurs. C'est durant les premiers jours de cette deuxième période que sont probablement mesurées les valeurs de ϕ_B (C-V) rencontrées dans la bibliographie. Nos valeurs de ϕ_B (C-V) relatives à cette période coïncident avec ceux de la littérature [1][4][15][29].

Lepley et Ravelet ont étudié cette phase durant laquelle la hauteur de barrière ϕ_B (C-V) augmente et présente une évolution exactement similaire à la notre. Nous verrons plus loin en détail, les différents phénomènes physiques intervenant dans cette période.

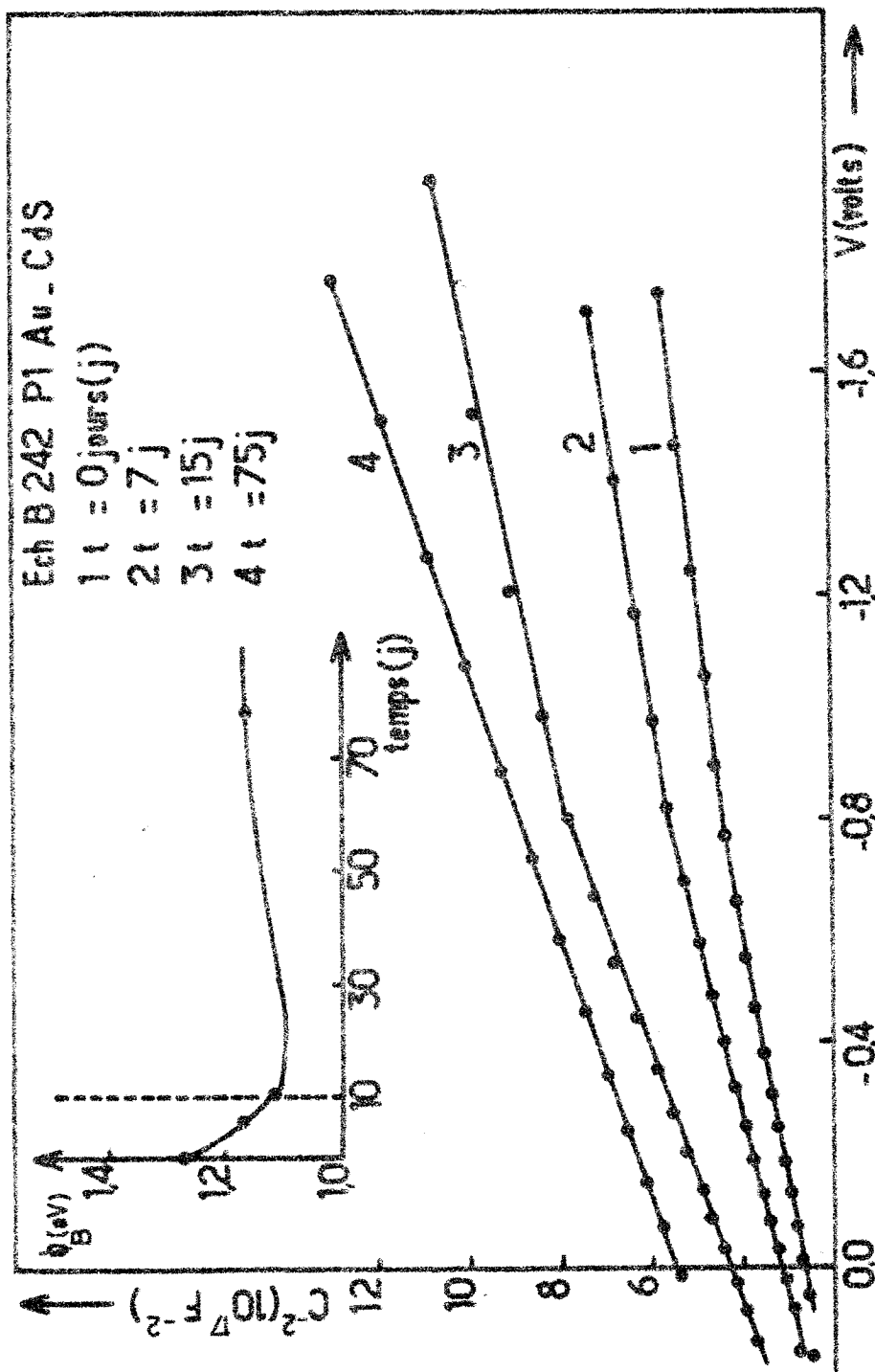


Figure : 4.15. Evolution des courbes C^2 -V d'une diode Au-CdS, "insert" évolution des hauteurs de barrière ϕ_B correspondantes en fonction du temps d'exposition à l'air.

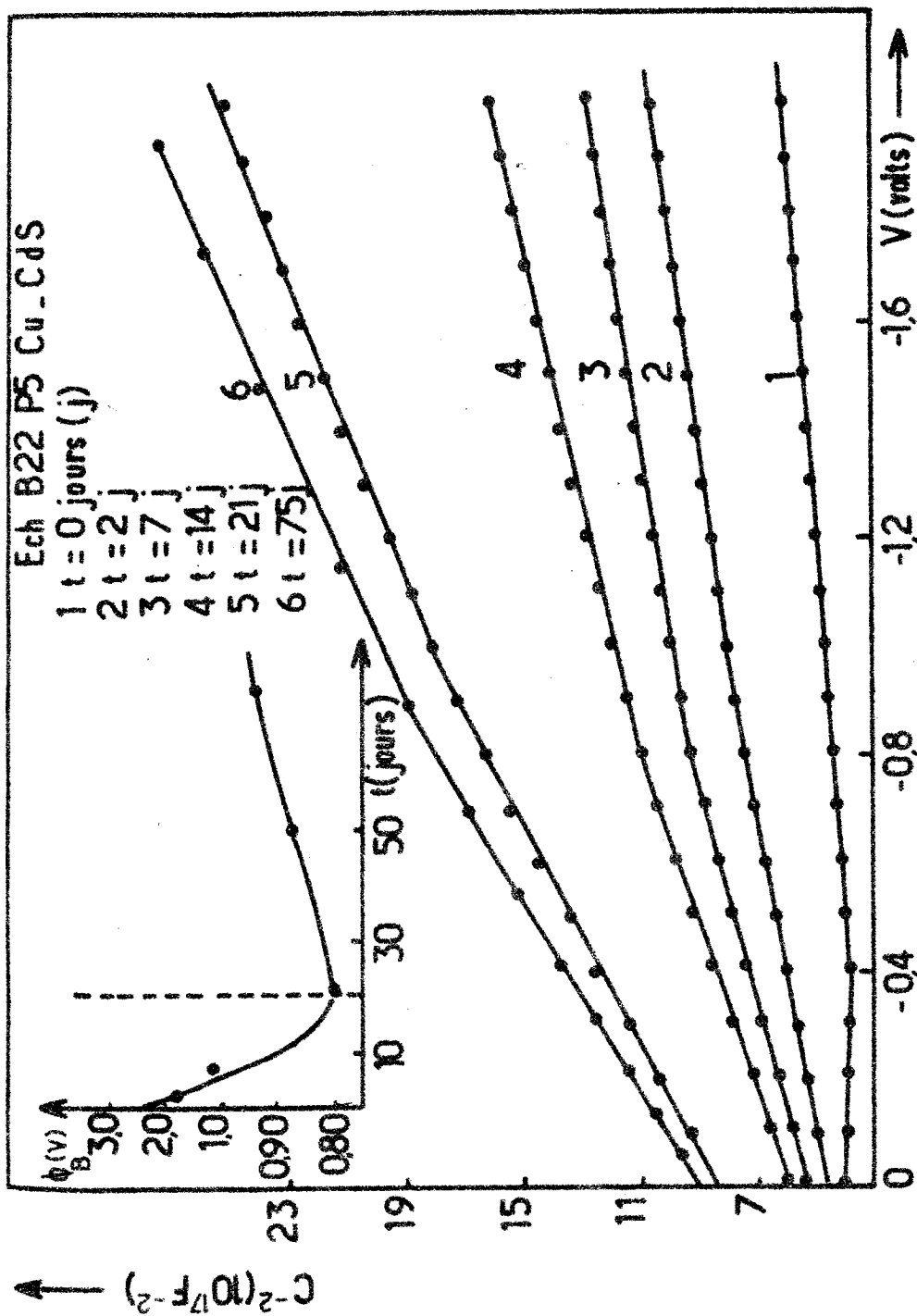


Figure : 4.16. Evolution des courbes C^{-2} -V d'une diode Cu-CdS, "insert" évolution des hauteurs de barrière ϕ_B correspondantes en fonction du temps d'exposition à l'air.

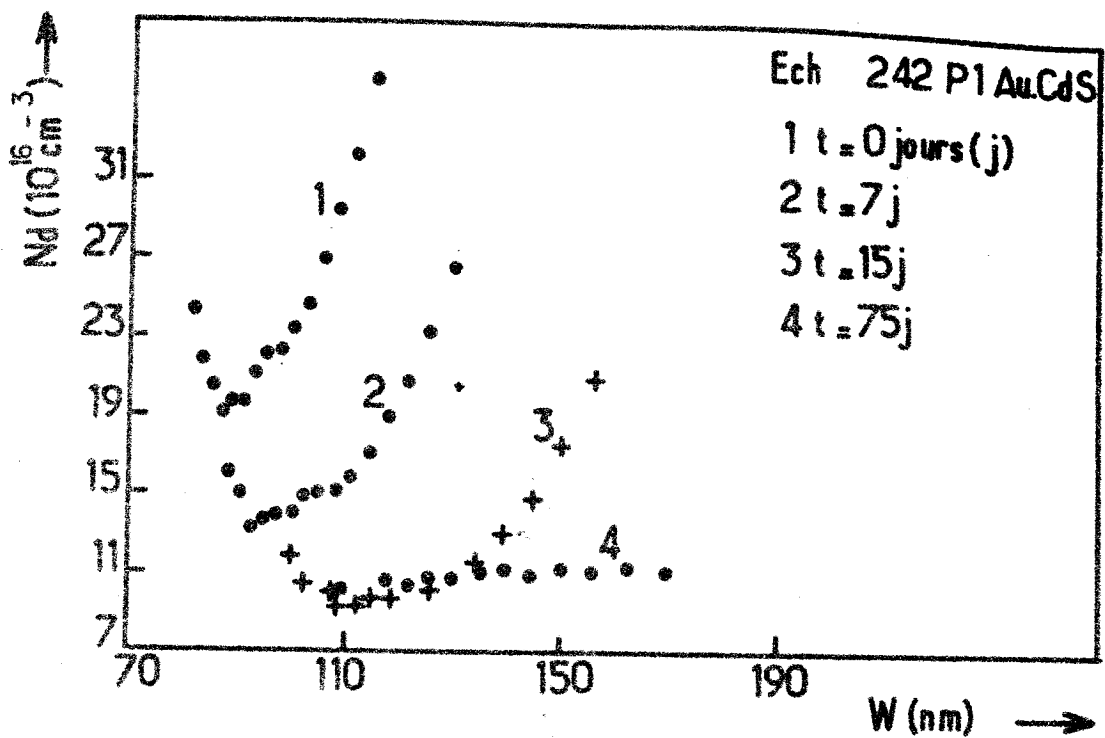


Figure : 4.17. Evolution du profil des donneurs N_d d'une diode Au-CdS en fonction du temps d'exposition à l'air.

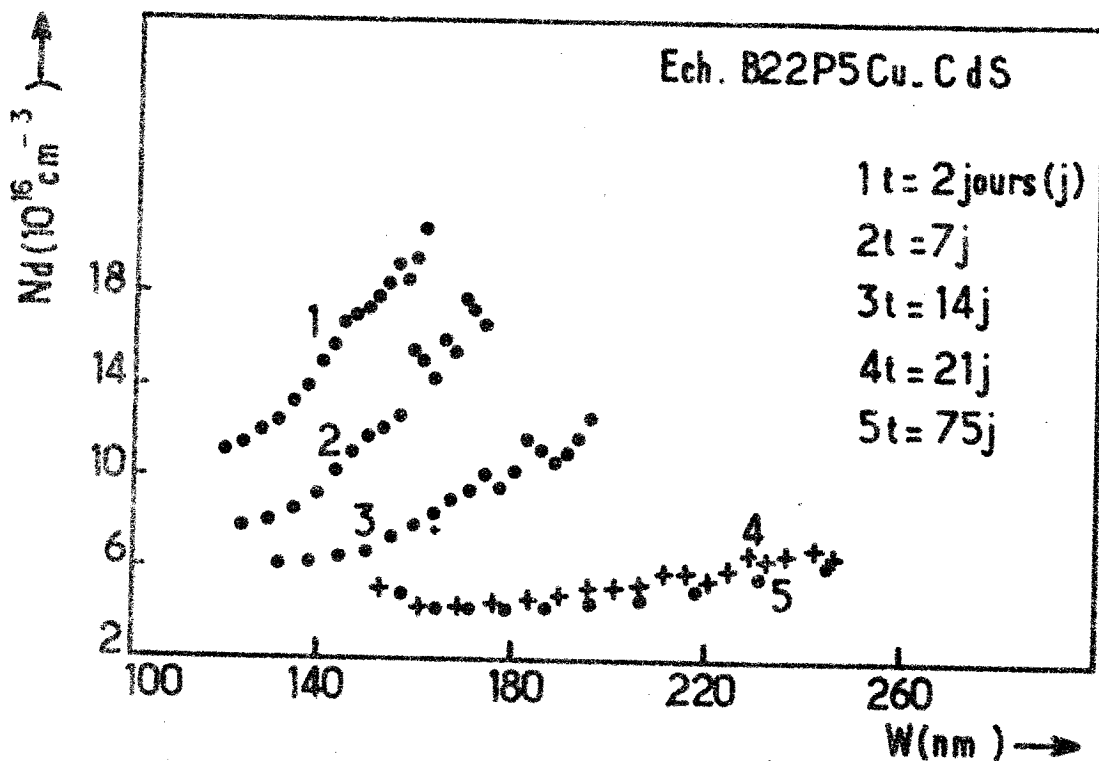


Figure : 4.18. Evolution du profil des donneurs N_d d'une diode Cu-CdS en fonction du temps d'exposition à l'air.

IV.2.1.2. Modèle théorique et discussion :

Les résultats peuvent s'expliquer par le modèle atomique suivant : tout d'abord signalons que même si une surface d'un matériau quelconque est propre du point de vue impuretés, elle peut présenter quand même une charge superficielle due aux liaisons pendantes et aux défauts natifs.

Après le dépôt d'un contact métallique quelconque sur la surface de la couche de CdS propre, le métal par sa capacité de réservoir d'électrons, va commencer par neutraliser la charge superficielle du CdS. On observe alors une conduction ohmique. L'exposition à l'air de la structure va provoquer une diffusion d'oxygène à l'interface métal-semi conducteur.

Les atomes d'oxygène vont se lier probablement avec le cadmium provoquant la création d'ions O^{2-} . Le phénomène de création de charges O^{2-} a été mis en évidence lors des études d'adsorption d'oxygène par le CdS [30][31][32][33][34]. Ceci va entraîner une accumulation de charges négatives à l'interface. Ces charges vont induire d'autres qui sont positives dans le volume du CdS. Il se forme alors une charge d'espace donnant naissance à une barrière de potentiel qui va augmenter progressivement au fur et à mesure que l'oxygène s'accumule à l'interface. Tout se passe comme si l'oxygène créait des états d'interfaces auxquels pourrait s'appliquer la théorie de Bardeen ou de Cowley et Szé.

Par contre la théorie de Schottky ne pourrait pas expliquer ce phénomène de formation de la barrière car cette théorie suppose la création de la barrière immédiatement après la réalisation du contact à cause de la différence des travaux de sortie entre métal et semi-conducteur.

Avec cet effet d'oxygène, on peut comprendre pourquoi certains métaux tels que l'argent, l'or, l'aluminium et autres sont tantôt ohmiques et tantôt redresseurs : A notre avis tout dépend de la présence d'oxygène à l'interface.

Cet effet pourrait expliquer également pourquoi l'argent dans notre cas est ohmique pour le contact arrière et redresseur pour le contact avant. En effet, l'interface arrière est réalisée sous vide et par conséquent exempte d'oxygène. De plus, elle est également protégée par le CdS contre l'oxygène qui pourrait provenir de l'atmosphère. Par contre, la surface avant est exposée à la diffusion d'oxygène à travers le contact métallique supérieur.

Cette évolution en fonction du temps a été également remarquée par Ravelet et al [29] et Butendeich et al [35]. Ces auteurs attribuent cette évolution à une diffusion du métal accepteur dans le CdS ; ce qui n'est pas tout à fait

vrai car, dans ce cas, on devrait observer l'évolution que nous avons étudiée quelles que soient l'épaisseur du métal et l'atmosphère utilisée ; Or quand les épaisseurs du cuivre et de l'or dépassent une certaine limite, les diodes conservent leur comportement ohmique durant une très longue période . De même si les diodes sont conservées sous vide primaire , l'évolution, si elle n'est pas arrêtée, sera au moins ralentie.

IV.2.2. Formation de la barrière par le recuit .

Le phénomène de formation de la barrière par la diffusion d'oxygène peut être accéléré par des recuits entre 20 et 200°C de 15 à 30mn, dans un four à vide primaire (10^{-2} à 10^{-3} torr) où existe une quantité d'oxygène faible mais suffisante . Des recuits à l'atmosphère ambiante ont montré une oxydation des contacts métalliques pour l'argent et le cuivre . C'est pour cette raison que nous avons utilisé une étude sous vide primaire pour minimiser l'effet d'oxydation d'une part et pour ralentir l'effet de l'évolution afin de pouvoir l'étudier d'autre part.

Après chaque recuit on relève les caractéristiques I-V et C-V dont des exemples typiques sont montrés sur les figures (4.19) et (4.20) respectivement . L'exploitation de ces dernières nous a permis de tracer les courbes C^{-2} -V et N_d -W qui sont représentées sur les figures (4.21) et (4.22) . On constate pratiquement les mêmes phénomènes que dans l'évolution en fonction du temps . Immédiatement après l'évaporation du métal , les contacts obtenus sont pratiquement ohmiques, ils deviennent redresseurs après les différents recuits.

L'utilisation des courbes I-V nous a permis de déterminer le facteur d'idéalité n ainsi que la hauteur de barrière ϕ_B . Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (4.1). On remarque qu'après le troisième recuit la valeur de n est pratiquement égale à l'unité et la conduction se fait donc par émission thermoïonique . En effet, le recuit consiste à chauffer l'échantillon , donc à communiquer l'énergie thermique suffisante pour provoquer la diffusion de l'oxygène à l'interface métal-CdS mais aussi la diffusion d'une quantité du métal qui n'aurait aucun effet sur la formation de la barrière comme on va le voir plus loin.

D'après les courbes C^{-2} -V , figure (4.21), on observe , après chaque recuit, une diminution de la capacité similaire à celle qui est obtenue au cours de l'évolution temporelle . Cette diminution est provoquée également par la compensation des donneurs due à la diffusion des atomes accepteurs (O_2) . La zone désertée va donc s'élargir et la concentration des donneurs N_d va diminuer après chaque recuit

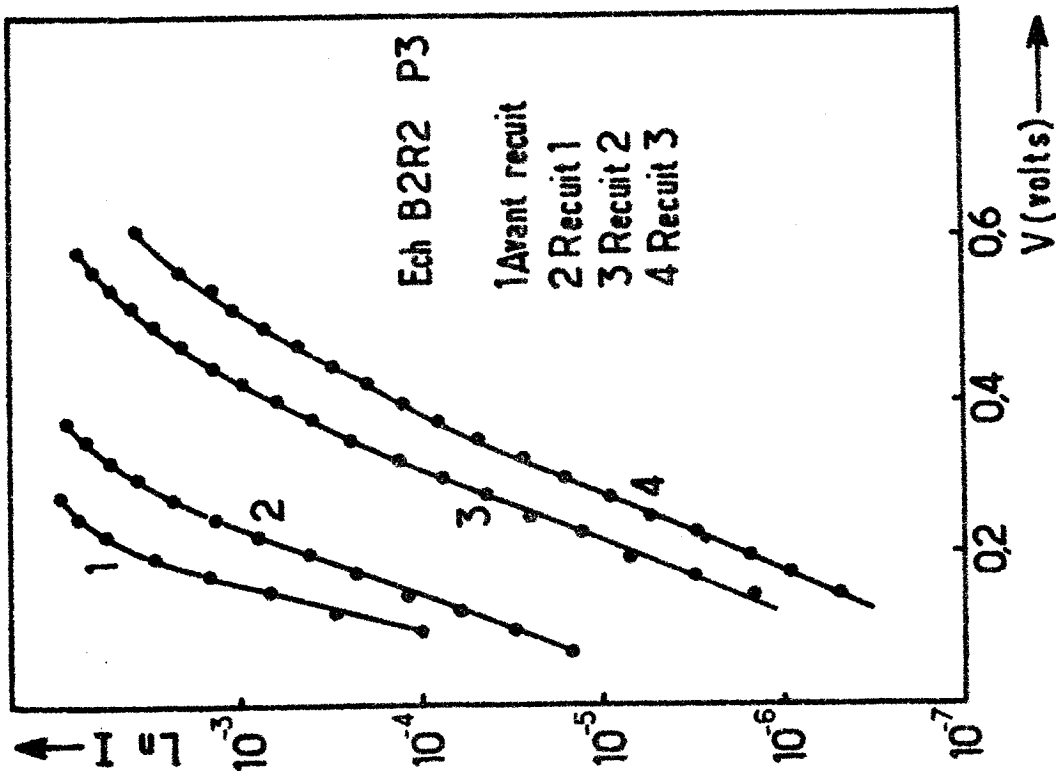


Figure : 4.19. Evolution des courbes $\ln I = f(V)$ en fonction des recuits d'une diode au CdS.

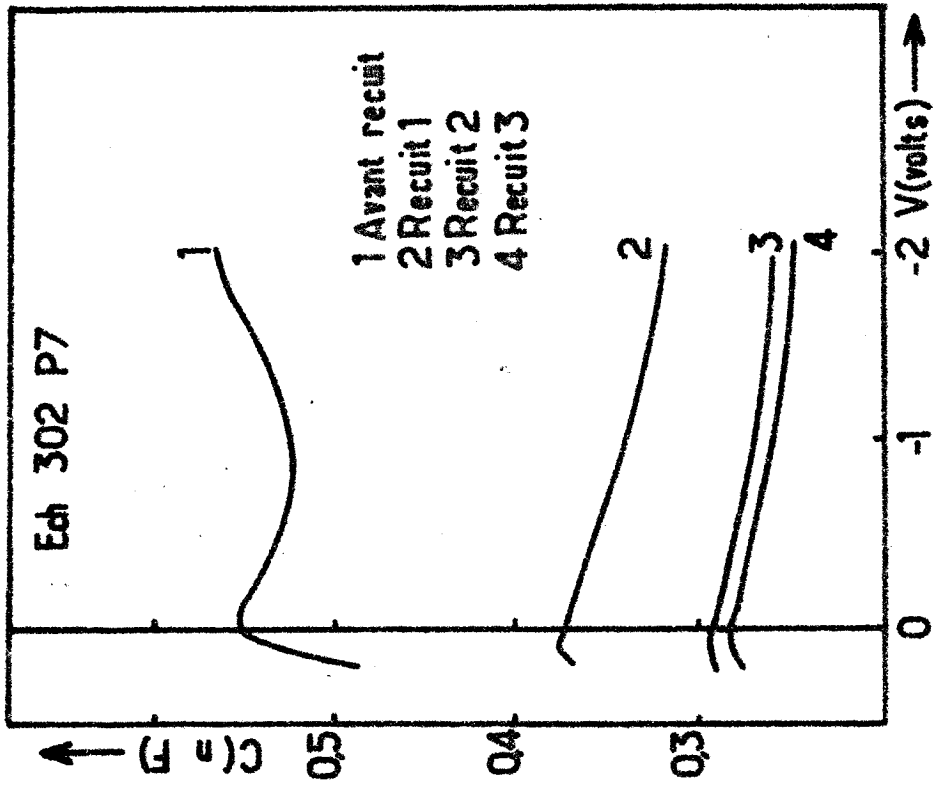


Figure : 4.20. Evolution des courbes capacité-tension en fonction des recuits d'une diode au CdS.

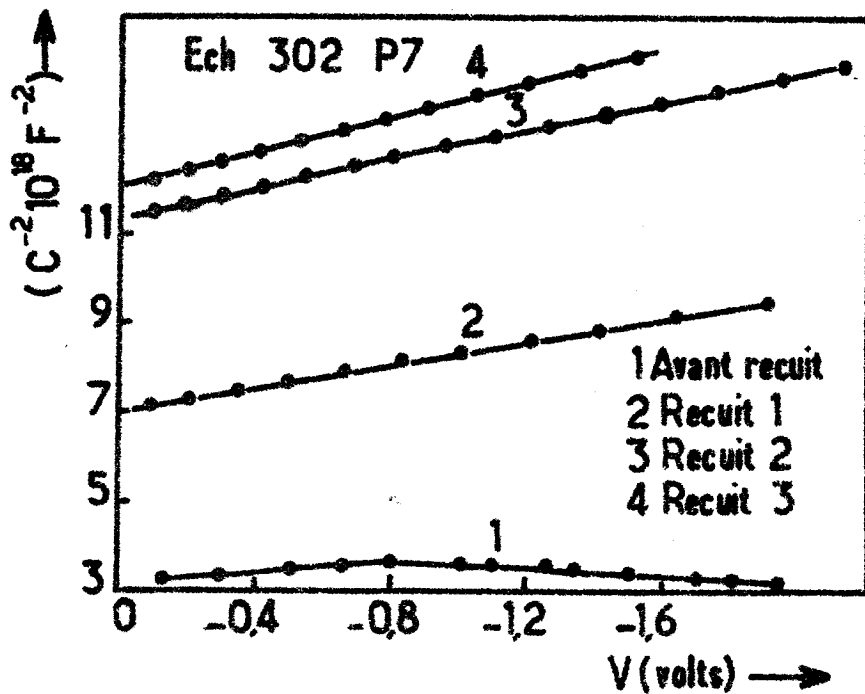


Figure : 4.21. Evolution des courbes C^{-2} -V en fonction du recuit d'une diode au CdS;

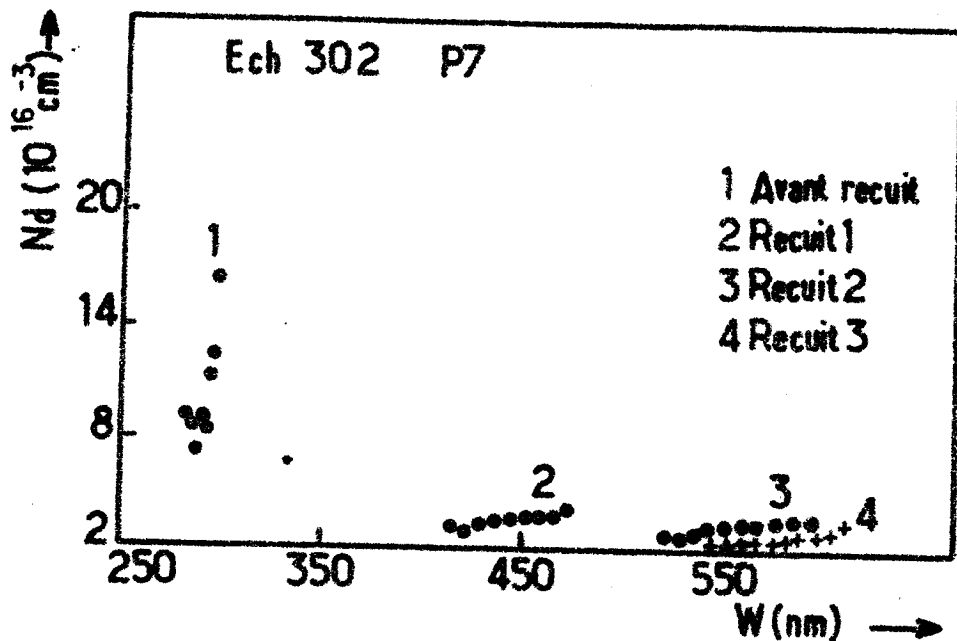


Figure : 4.22. Evolution du profil des donneurs N_d en fonction du recuit.

comme on le voit sur la figure (4.22).

Comparées aux courbes $N_d = f(W)$ de l'étude en fonction du temps, ces dernières présentent une évolution initiale obtenue, après un premier recuit, assez rapide et des profils uniformes sont vite atteints ; ceci pourrait montrer que la diffusion de l'oxygène à travers le métal, conduisant à la formation de la barrière, est également obtenue par un tel recuit . Par contre, l'évolution similaire à celle de la deuxième phase correspondant à l'effet de vieillissement provoqué par une diffusion d'accepteurs (O_2 ou métal) de l'interface vers le volume du CdS est assez modérée dans le domaine de température de recuit utilisé (20 à 200°C), comme on peut le remarquer par la légère différence entre les valeurs de N_d des trois derniers profils, de la figure (4.22) . Des températures plus élevées sont nécessaires pour avoir une variation beaucoup plus prononcée mais cela pourrait détruire les diodes.

La compensation des donneurs peut être aussi accélérée par la diffusion du métal qui est accepteur . Mais comme nous l'avons déjà signalé ce dernier phénomène n'a aucun rôle sur la formation de la barrière car dans le cas contraire on obtiendrait un contact arrière Ag-CdS redresseur conduisant à la formation de diodes tête-bêche ; or les résultats expérimentaux montrent que les diodes sont d'excellentes qualités (voir tableau 4.1). En plus, ce type d'évolution par le recuit n'est pas du tout observé quand la couche métallique supérieure est suffisamment épaisse . Dans ce cas, si la diffusion du métal a un effet quelconque sur la formation du redressement, on devrait l'apercevoir même quand l'épaisseur est importante. La diffusion du métal se fait avec ou sans épaisseurs faibles.

IV.2.3. Etude des phénomènes de diffusion dans les diodes par les techniques capacitatives .

La propriété originale observée au cours de notre étude est la formation de la barrière métal-semiconducteur par la diffusion d'oxygène de l'atmosphère à travers le métal . Nous avons déjà signalé que cet effet d'oxygène sur la formation de la barrière a été également étudié par Ponpon et al | 28 | sur les contacts métal-silicium . Ce résultat a conduit Siffert et al | 36 | à proposer pour cet effet d'oxygène le modèle suivant : Après l'exposition à l'air des diodes, l'oxygène diffuse à travers la couche métallique d'épaisseur (x) selon la loi de diffusion d'un gaz à travers une membrane | 37 |

$$x = (6 D \tau)^{1/2}$$

Echantillons	R e c u i t	n	ϕ_B (V)	N_d (cm^{-3})
302. P2	R 1	1, 85	0, 88	$6,57 \cdot 10^{16}$
	R 2	1, 18	0, 99	$2,41 \cdot 10^{16}$
	R 3	1, 07	1, 05	$2,26 \cdot 10^{16}$
302. P7	R 1	1, 47	0, 91	$3,33 \cdot 10^{16}$
	R 2	1, 13	1, 03	$2,65 \cdot 10^{16}$
	R 3	1, 02	1, 04	$2,28 \cdot 10^{16}$
B 2 R 2 P 1	R 1	1, 20	0, 76	$5,05 \cdot 10^{16}$
	R 2	1, 02	1, 03	$3,77 \cdot 10^{16}$
	R 3	1, 00	1, 08	$2,92 \cdot 10^{16}$

Tableau 4.1 : Paramètres caractéristiques de diodes Schottky Cu-CdS déterminés après R_1 , R_2 , R_3 recuits successifs.

où τ est le temps nécessaire à l'oxygène pour traverser la couche métallique et D est son coefficient de diffusion dans le métal qu'on peut déduire de la relation:

$$D = D_0 \exp \left(- \frac{U}{kT} \right)$$

où U est l'énergie d'activation de la diffusion d'oxygène dans le métal. Les valeurs bibliographiques concernant D et U pour l'or, l'argent et le cuivre sont données dans le tableau suivant [28].

Métal	D_0 ($\text{cm}^2 \text{S}^{-1}$)	$U(\text{eV})$	D à $T = 300^\circ\text{K}$	τ (mn) ($ep = 500 \text{ \AA}$)
Au	2,5	0,85	$1,31 \cdot 10^{-14}$	6
Cu	$2,40 \cdot 10^{14}$	1,74	$1,40 \cdot 10^{-15}$	50
Ag	$8,32 \cdot 10^{-12}$	0,304	$6,5 \cdot 10^{-17}$	1068

Ces résultats montrent que la diffusion d'oxygène dans l'or est bien plus rapide que celle du cuivre et de l'argent ; ce qui explique les constatations expérimentales observées quant à la durée de la formation de la barrière qui va en augmentant depuis l'or et le cuivre jusqu'à l'argent. Ces périodes qui correspondent à la première phase d'évolution des diodes décrites précédemment sont trop courtes pour qu'on puisse les observer avec notre procédure expérimentale surtout pour l'or et le cuivre. Il faudrait utiliser l'ultra-vide pour la réalisation des diodes et procéder à des mesures in-situ . Cette technique est envisagée au laboratoire dans l'avenir.

Par ailleurs dans l'évolution globale des diodes, ces périodes sont négligeables ainsi nous n'allons pas en tenir compte dans l'étude de la diffusion temporelle que nous allons présenter dans ce qui suit .

Nous avons dit que la deuxième phase de l'évolution des diodes pourrait être due à un phénomène de diffusion d'un agent accepteur tel que l'oxygène ou le métal du contact supérieur . Nous pouvons envisager dans ce cas un mécanisme substitutionnel pour lequel chaque atome diffusé produit un centre accepteur, la densité de charge d'espace dans le semiconducteur s'écrit dans ce cas :

$$n(x) = q (N_d - N_A(x,t))$$

où $N_A(x,t)$ est la distribution des atomes diffusés que l'on obtient en résolvant l'équation de Fick [38].

A cause de l'existence de ces deux types d'atomes diffusant et des processus intervenant dans l'évolution des diodes que nous avons décrites, on peut considérer deux modèles de diffusion : celui d'une source finie d'atomes, pouvant être l'oxygène accumulé à l'interface ou celui d'une source semi-infinie constituée soit par le métal, soit par une arrivée progressive d'oxygène ayant traversé le métal.

Dans le cas d'une source finie, la distribution des accepteurs a un profil Gaussien donné par :

$$N_A(x,t) = N_0 \exp - \left(\frac{x}{L} \right)^2$$

où N_0 est la densité d'accepteurs à l'interface, $L = 2 \sqrt{Dt}$ la longueur de diffusion, D le coefficient de diffusion et t le temps de diffusion.

Dans le cas d'une source semi-infinie, le profil est donné par l'expression :

$$N_A(x,t) = N_0 \operatorname{erf} \left(\frac{x}{L} \right)$$

où $\operatorname{erf}(x)$ est la fonction erreur définie par $f(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$

Dans le tableau (4.2) nous avons représenté les résultats obtenus à une température de 300K en appliquant ces deux modèles gaussien et en erf de la diffusion aux différentes courbes de profils $N_d = f(W)$ des figures (4.17 et 4.18). Les valeurs de ce tableau sont des moyennes calculées sur un nombre important d'itérations. La méthode consiste à faire un choix initial de x puis de calculer les autres paramètres. On répète l'opération pour plusieurs points et on prend finalement les valeurs moyennes des différentes grandeurs.

L'analyse de ce tableau permet de soulever plusieurs points à savoir :

- i) Sur le plan de la validité du modèle théorique utilisé, on peut remarquer que la méthode gaussienne donne des valeurs uniformes et presque constantes du coefficient de diffusion alors que les valeurs de ce paramètre sont très dispersées quand on applique le modèle en erf.

Dans le tableau (4.3) nous avons donné les valeurs du paramètre D pour les deux types de distributions (erf et gauss) en appliquant la statistique de la moyenne

T = 300 K	Cu - CdS (x = 160 10 ⁻⁷ cm)				Au - CdS (x = 110 10 ⁻⁷ cm)				
	t (jours)	2	7	14	21	75	7	15	75
E R F	L (cm)	502 10 ⁻⁷	289 10 ⁻⁷	186 10 ⁻⁷	149 10 ⁻⁷	149 10 ⁻⁷	271 10 ⁻⁷	154 10 ⁻⁷	151 10 ⁻⁷
	D (cm ² S ⁻¹)	4,18 10 ⁻¹⁵	3,72 10 ⁻¹⁶	7,30 10 ⁻¹⁷	3,08 10 ⁻¹⁷	8,62 10 ⁻¹⁸	34,5 10 ⁻¹⁶	4,62 10 ⁻¹⁷	8,80 10 ⁻¹⁸
GAUSS	L (cm)	158 10 ⁻⁷	213 10 ⁻⁷	308 10 ⁻⁷	414 10 ⁻⁷	414 10 ⁻⁷	132 10 ⁻⁷	193 10 ⁻⁷	196 10 ⁻⁷
	D (cm ² S ⁻¹)	3,64 10 ⁻¹⁶	1,90 10 ⁻¹⁶	1,96 10 ⁻¹⁶	2,40 10 ⁻¹⁶	0,66 10 ⁻¹⁶	0,73 10 ⁻¹⁶	0,75 10 ⁻¹⁶	0,15 10 ⁻¹⁶

Tableau 4.2 : Détermination du coefficient de diffusion de l'accepteur (O₂ ou métal (Cu, Au) à partir des modèles de distribution gaussien et en erf.

	E R F			G A U S S	
	Cu - CdS	Au - CdS	Au - CdS	Cu - CdS	Au - CdS
Moyenne Arithmétique	D _{noy} (cm ² S ⁻¹)	9,33 10 ⁻¹⁶	1,33 10 ⁻¹⁶	2,11 10 ⁻¹⁶	0,54 10 ⁻¹⁶
Régression Linéaire	σ ² (cm ² S ⁻¹)	16,30 10 ⁻¹⁶	1,50 10 ⁻¹⁶	0,96 10 ⁻¹⁶	0,28 10 ⁻¹⁶
	D _r (cm ² S ⁻¹)	-0,51 10 ⁻¹⁶	-0,14 10 ⁻¹⁶	0,50 10 ⁻¹⁶	0,06 10 ⁻¹⁶
	C coefficient de corrélation	-0,533	-0,603	0,748	0,629

Tableau 4.3 : Résultats statistiques du coefficient de diffusion moyen D_m de l'écart type σ², de la valeur D_r obtenue par régression linéaire et du coefficient de corrélation C.

arithmétique et aussi la méthode de la regression linéaire.

Les valeurs aberrantes de l'écart type σ ($\sigma > D$), du coefficient de corrélation C ($C < 0$) et des valeurs négatives de D (voir valeurs soulignées du tableau (4.3) ne concernent que les résultats du modèle en erf . Ces paramètres qui nous informent sur la validité du modèle montrent bien que le processus de diffusion des accepteurs observé se rapproche beaucoup plus des profils gaussiens auxquels on devrait s'attendre si l'on admet que les atomes accepteurs diffusant sont en quantité finie à l'interface, qu'ils s'agisse des atomes d'oxygène ou de ceux du métal utilisé. Cette hypothèse est d'ailleurs vraisemblable : selon le comportement expérimental de l'évolution de diodes que nous avons décrite.

Nous constatons que quel que soit le modèle appliqué, la valeur du coefficient de diffusion est du même ordre de grandeur aussi bien pour le cuivre que pour l'or à un facteur près qui est 4 à 16 fois plus faible pour l'or . Mais l'essentiel est que le facteur exponentiel est du même ordre de grandeur . Ce dernier est égal à environ $10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$.

On peut proposer que le coefficient de diffusion de l'atome accepteur est pratiquement indépendant du métal . Par conséquent, l'idée de supposer que l'oxygène est l'atome accepteur recherché, est assez probable mais qui reste à vérifier. Pour ce faire, le suivi en fonction du temps du profil d'oxygène à l'interface métal-CdS par des techniques plus sophistiquées telles que la spectroscopie Auger [1] et l'XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) [39] est actuellement à l'étude au laboratoire . Ces techniques qui offrent de grandes possibilités dans l'étude des phénomènes de diffusion permettront non seulement de déterminer le coefficient de diffusion de l'oxygène et du cuivre dans le CdS mais également de séparer l'effet de chaque type d'atomes.

ii) L'idée qu'il s'agit de l'atome accepteur cuivre qui régit la diffusion n'est pas totalement à écarter mais elle est moins probable pour les raisons suivantes : sur le tableau (4.4) nous avons rassemblé les données bibliographiques du coefficient de diffusion du cuivre. Les valeurs de D sont dispersées d'un auteur à un autre et d'une méthode à une autre . Cependant, on retrouve que certaines valeurs de D sont en très bon accord avec les nôtres en particulier ceux de Clarke [40], Lepley et al [41] et de Smija et al [42]. Cependant les résultats de Clarke sont obtenus sur des monocristaux d'une part et d'autre part avec une technique de traceur radioactif qui est différente de la nôtre.

Méthodes employées	D_0 ($\text{cm}^2 \text{S}^{-1}$)	U (eV)	D ($\text{cm}^2 \text{S}^{-1}$) à 300°K	Nature du Cristal	Bibliographie
Traceur radioactif (400°K)	$8,4 \cdot 10^{-4}$ (Subst) $2 \cdot 10^{-4}$ (Inters)	0,73 0,56	$4,62 \cdot 10^{-16}$ $7,81 \cdot 10^{-14}$	Monocristal	J. ZMIJA et al [a]
Capacité (146,300°C)	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,96	$1,60 \cdot 10^{-19}$	Polycristal	G.A. SULLIVAN et al [b]
Capacité ambiante	-	-	$D_{\min} = 1,5 \cdot 10^{-12}$ $D_{\max} = 3,8 \cdot 10^{-12}$	Polycristal	F. PFISTERER et al [c]
Capacité (20 à 60°C)	$8 \cdot 10^{-5}$	0,72	$6,5 \cdot 10^{-17}$	Polycristal	B. LEPLEY et al [d]
Traceur radioactif	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,77	$1,9 \cdot 10^{-16}$	Monocristal	R.L. CLARKE et al [e]
Traceur radioactif	$1,6 \cdot 10^{-9}$	0,09	$4,9 \cdot 10^{-11}$	Monocristal	R. K. PUROHIT et al [f]
Méthode X.P.S.	1,06 (joint) $5,8 \cdot 10^{-11}$ (grain)	0,96 0,23	$7,88 \cdot 10^{-17}$ $7,93 \cdot 10^{-15}$	Polycristal	A. C. RASTOGI et al [g]
Capacité (25 à 200°C)	$2,04 \cdot 10^{-3}$	0,81	$5,05 \cdot 10^{-17}$	Polycristal	Nos résultats

Tableau 4.4 : Permettant la comparaison des données bibliographiques de la diffusion de cuivre dans le CdS avec nos résultats.

- [a] J. ZMIJA, M. DEMIANUIK : Acta Phys. Sol. A.39 , 539 , (1977)
- [b] G.A. SULLIVAN , Phys. Rev., 184 , 736 , (1969)
- [c] F. PFISTERER, Workshop on the II-VI Solar cells and similar compound, Montpellier , (1979)
- [d] B. LEPLEY : Thèse de Docteur d'Etat, Nancy , (1979)
- [e] R.L. CLARKE , J. Appl. Phys. 30, 957 , (1959)
- [f] R.K. PUROHIT, B.L. SHARMA; and A.K. SREEDHAR, J. Appl. Phys. 40, 4677 , (1969)
- [g] A.C. RASTOGI and S. SALKALACHEN, Solar Cells , 9, 185, (1983)

Ajoutons à cela que les domaines de température utilisés ne sont pas les mêmes. C'est pour cette raison que l'hypothèse que le cuivre est responsable des effets de vieillissement observés dans nos diodes n'est pas tout à fait rejetée à cause de l'égalité de probabilité du pour et du contre.

Par ailleurs, si on compare nos résultats avec ceux des auteurs qui ont utilisé la même technique (capacitive), dans le même domaine de température, comme ceux de Sullivan [43] et Lepley, on constate que notre valeur de D est 100 fois plus grande que celle de Sullivan [43]. Signalons que pour certains échantillons de mesures l'écart de D peut atteindre 10^4 fois par rapport à celui de Sullivan et 100 fois par rapport à celui de Lepley.

Ces observations peuvent, en effet, conduire à une erreur d'interprétation quand à l'identification de l'accepteur. C'est pour cela que l'hypothèse que le cuivre est l'atome accepteur n'est pas tout à fait valable. Si l'atome accepteur n'est pas le cuivre il est fort probable que ce soit l'oxygène ou à la limite un mélange des deux types d'atomes. Malheureusement, la bibliographie montre qu'il n'existe que très peu de résultats concernant la diffusion d'oxygène dans les composés II-VI et en particulier dans le CdS. Il en ressort qu'il est difficile de se prononcer de façon définitive en ce qui concerne le choix entre l'oxygène et le métal (or, Cu-Ag) pour l'identification de l'atome accepteur.

L'application des modèles de diffusion en utilisant des recuits jusqu'à 200°C nous a permis d'étudier l'énergie d'activation du coefficient de diffusion.

Un exemple typique des résultats obtenus sur des diodes Cu-CdS à une température de 150°C est donné dans le tableau (4.5). Les deux modèles (erf et gauss) sont appliqués. On constate qu'il y a peu de différences entre les résultats des deux modèles comme le montrent les valeurs de D , σ et C (du tableau 4.6).

Par contre, on obtient un écart évident entre les deux modèles dans l'énergie d'activation, soit $0,38\text{ eV}$ pour le modèle en erf et $0,81\text{ eV}$ pour le modèle en Gauss. Cette différence pourrait trouver son origine dans le fait que la méthode en erf n'est pas tout à fait valable comme on l'avait vu précédemment.

Quoiqu'il en soit, le coefficient de diffusion peut s'exprimer dans les versions suivantes :

$$D_{\text{gauss}}(\text{cm}^2/\text{s}) = 2,04 \cdot 10^{-3} \exp \frac{-0,81}{kT}$$

$$D_{\text{erf}}(\text{cm}^2/\text{s}) = 2,4 \cdot 10^{-6} \exp \frac{-0,38}{kT}$$

T = 150°C	x (cm)	L _{gauss} (cm)	L _{erf} (cm)	D _{gauss} (cm ² S ⁻¹)	D _{erf} (cm ² S ⁻¹)
Recuit 1	450 10 ⁻⁷	688 10 ⁻⁷	670 10 ⁻⁷	1,32 10 ⁻⁷	1,24 10 ⁻¹²
Recuit 2	570 10 ⁻⁷	872 10 ⁻⁷	850 10 ⁻⁷	1,05 10 ⁻¹²	1,00 10 ⁻¹²
Recuit 3	600 10 ⁻⁷	918 10 ⁻⁷	890 10 ⁻⁷	0,78 10 ⁻¹²	0,73 10 ⁻¹²

Tableau 4.5 : Exemple typique des résultats obtenus par des recuits à une température de 150°C.

Méthodes	Paramètres	ERF	GAUSS
Moyenne	D _{moy} (cm ² S ⁻¹)	1,00 10 ⁻¹²	1,05 10 ⁻¹²
Statistique	σ (cm ² S ⁻¹)	0,20 10 ⁻¹²	0,22 10 ⁻¹²
Régression	D _{moy} (cm ² S ⁻¹)	0,50 10 ⁻¹²	0,50 10 ⁻¹²
Linéaire	C coefficient de corrélation	0,95	0,95

Tableau 4.6 : Résultats statistiques déduits des valeurs du tableau (4.5)

Si on admet qu'il s'agit de la diffusion du cuivre, la comparaison des énergies d'activation avec celle des auteurs est un peu délicate dans la mesure où d'une part les résultats bibliographiques de la diffusion du cuivre sont dispersés et d'autre part les domaines de température et les techniques utilisées sont différents. Néanmoins, comme il apparaît, d'après cette étude, que le modèle gaussien se prête mieux aux phénomènes de diffusion observés, nous avons préféré nous baser sur les résultats de ce modèle pour faire la comparaison suivante : on retrouve évidemment que ce sont toujours les résultats de Clarke et Smija qui approchent notre valeur d'énergie.

Cette comparaison n'est pas tout à fait justifiée pour les raisons que nous avons déjà citées (méthode de caractérisation, domaine de température et type de matériau non identique). Par contre, si on prend des résultats de Lepley et de Sullivan qui sont réalisés à peu près dans les mêmes conditions, on note des écarts pas très importants sur le plan intrinsèque, mais ces écarts dans le calcul du coefficient de diffusion vont jouer évidemment car U intervient dans l'exponentielle.

IV.3. CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES DES DIODES SCHOTTKY Cu-CdS, Au-CdS et Ag-CdS ;

IV.3.1. Caractéristiques I-V-T ; Etude des mécanismes de conduction à l'obscurité.

IV.3.1.1. Courant d'obscurité en polarisation directe :

Sur chacune des figures (4.23a), (4.23b) et (4.23c) sont illustrées des exemples de courbes I-V-T pour différentes températures pour des diodes Au-CdS, Ag-CdS et Cu-CdS polarisées en direct. Pour chaque diode, une série d'une douzaine de courbes est effectuée sur un intervalle de température variant de 80 à 360 K par pas de 30 K environ.

D'une manière générale, on constate que, pour des tensions appartenant à un intervalle de 0,2 à 0,6 Volt, les courbes sont linéaires sur environ trois décades. Par contre elles présentent des courbures aux basses et aux hautes polarisations. Aux faibles tensions, ces courbures peuvent s'expliquer par la présence d'une composante de courant supplémentaire. Il s'agit probablement de courant tunnel. Ce type de courant est couramment rencontré dans les jonctions à base de CdS surtout pour les basses températures [12|44]. Tandis que les courbures des hautes tensions, elles sont dues à l'effet bien connu de la résistance série qui pour la plupart de nos diodes ne dépasse guère quelques dixième d'Ohm à quelques Ohms.

Les courbes de la figure (4.24) montrent la variation des pentes des parties linéaires des caractéristiques I-V-T précédentes en fonction de l'inverse de la température. L'étude de ces variations va permettre, comme nous l'avons signalé,

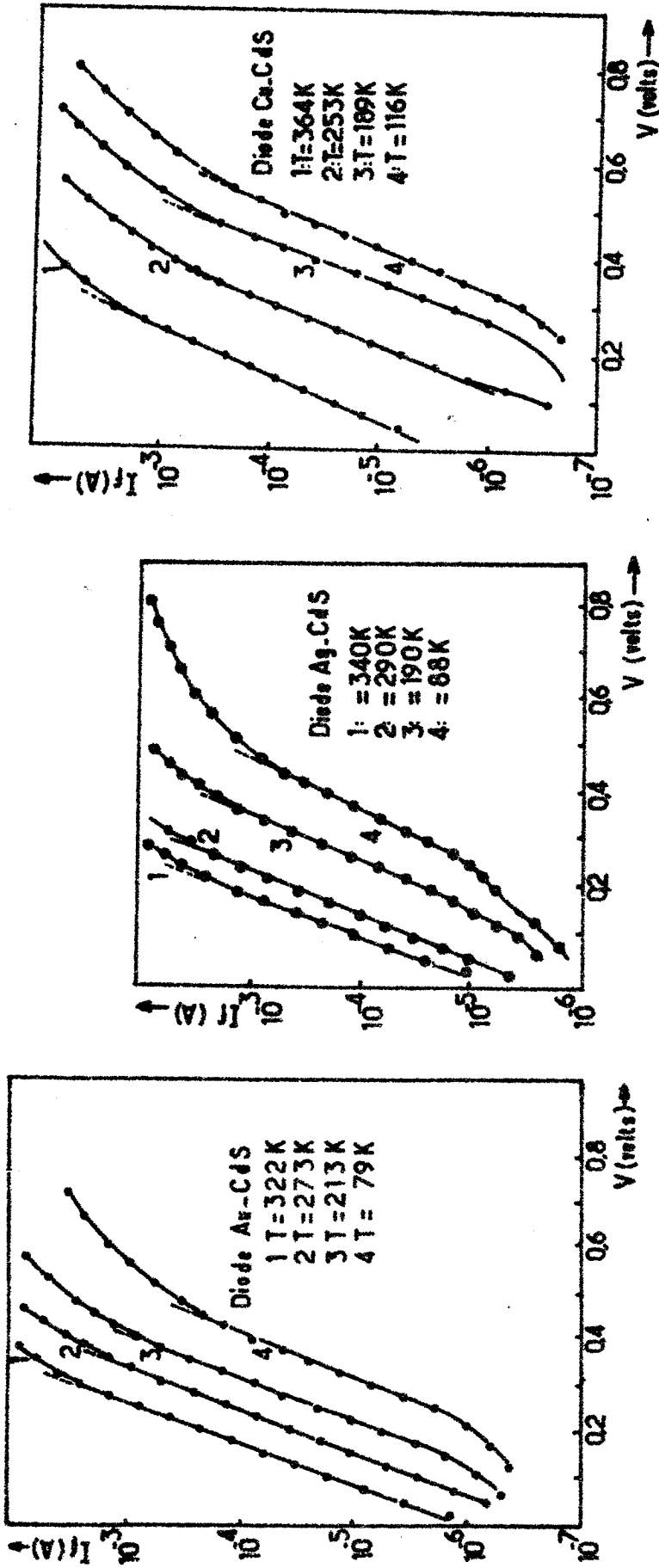


Figure 4.23 : Caractéristiques courant-tension directes à différentes températures de diodes Schottky au CdS.
(a) Au-CdS ; (b) Ag-CdS ; (c) Cu-CdS.

précédemment, d'identifier les phénomènes de conduction qui régissent le transport de charges dans nos diodes. En effet, nous observons sur les courbes de la figure (4.24) deux comportements différents (une montée et une descente) de la variation de ces pentes, se manifestant dans deux domaines de températures : Le domaine des basses températures se situant entre 77 et 250K environ et celui des hautes températures défini entre 250 et 360K. Dans ce dernier domaine, la variation des pentes en fonction de $1/T$ est linéaire ; ce qui signale la présence d'un courant thermoïonique. L'utilisation de la relation théorique de l'émission thermoïonique [2.8] se trouve ainsi justifiée et nous permet de tirer les paramètres caractérisant ce type de conduction. Les valeurs moyennes des résultats obtenus sur un grand nombre d'échantillons sont rassemblés dans le tableau (4.7). On constate que le facteur d'idéalité n est situé dans la fourchette $1,24 < n < 1,88$. De telles valeurs sont couramment observées par d'autres auteurs pour des diodes au CdS de bonne qualité. Toutefois, ces valeurs de n qui sont légèrement supérieures à l'unité signalent, d'orès et déjà, que même dans le domaine des hautes températures, la conduction thermoïonique n'est pas le seul phénomène de transport. D'autres types de courant peuvent s'ajouter et que nous allons voir par la suite.

Par ailleurs, pour un même type de diode l'écart obtenu au niveau des hauteurs de barrière est faible et pourrait être dû soit aux états d'interface soit à l'erreur commise sur la mesure de la surface de la jonction. Quant à la différence existant entre les valeurs de ϕ_B des diodes de métal différent, elle est due aux valeurs des travaux de sortie des métaux qui sont différents.

Par contre, dans le domaine des basses températures, c'est un autre phénomène de conduction qui régit car les courbes de la figure (4.24) montrent que les pentes de $\ln I = f(10^3/T)$ ne varient plus de façon linéaire en $1/T$ mais légèrement en T . Ce mode de variation se retrouve également dans les courbes $I = f(T)$ qui montrent que le courant I varie exponentiellement en fonction de la température uniquement pour le domaine des basses températures comme le montre la linéarité observée aux faibles températures des caractéristiques $\ln I_f = f(T)$ des figures (4.25 a,b,c) des diodes Au-CdS, Cu-CdS et Ag-CdS respectivement. Ces courbes montrent également que dans le domaine des hautes températures, la variation en T n'est plus linéaire ; ce qui rejoint la variation complexe de $I = f(T)$ de la conduction thermoïonique.

Ce type de variation correspond à une conduction par effet tunnel multiniveaux décrite par la relation [2-12]. Rappelons que selon L. Mahdjoubi et al [12], ce courant peut être également décrit par les relations :

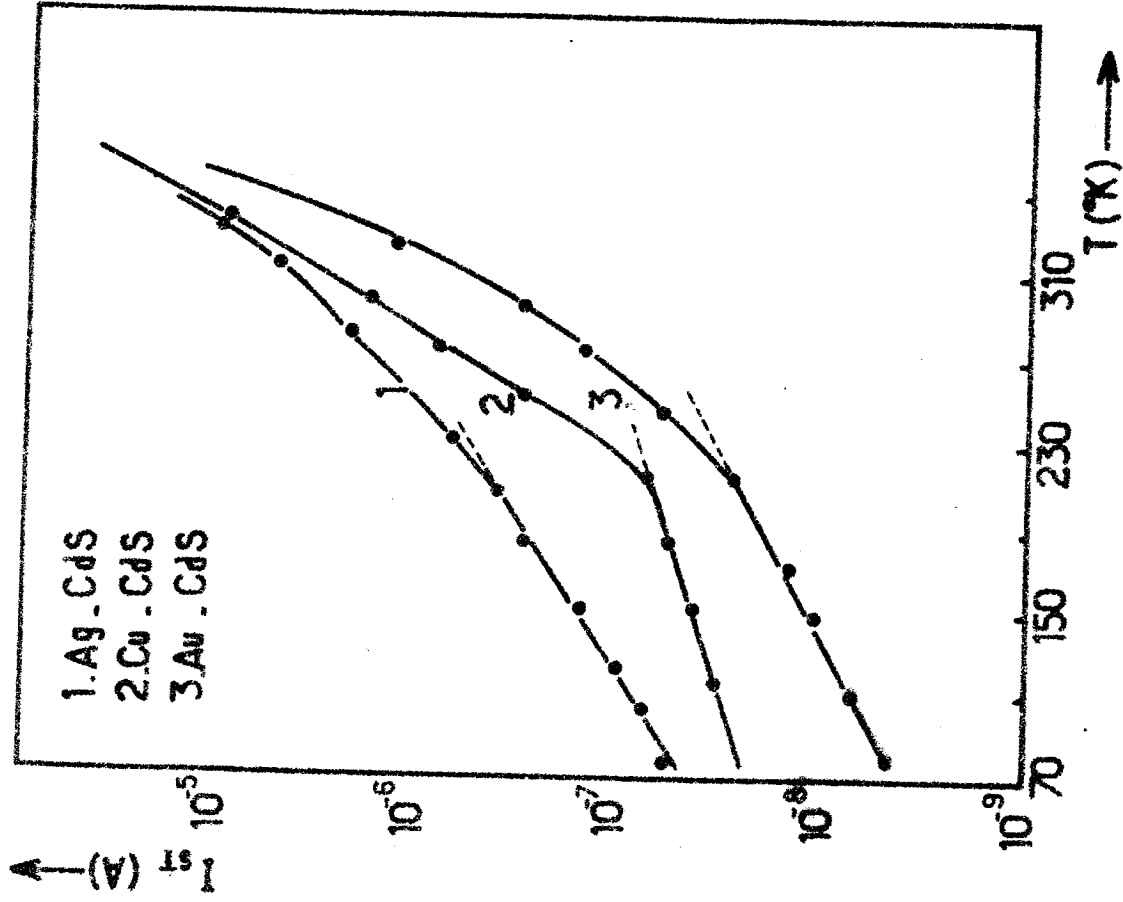


Figure 4.2.6 : Variation du courant de saturation I_{ST} en fonction de T de diodes Schottky au CdS;

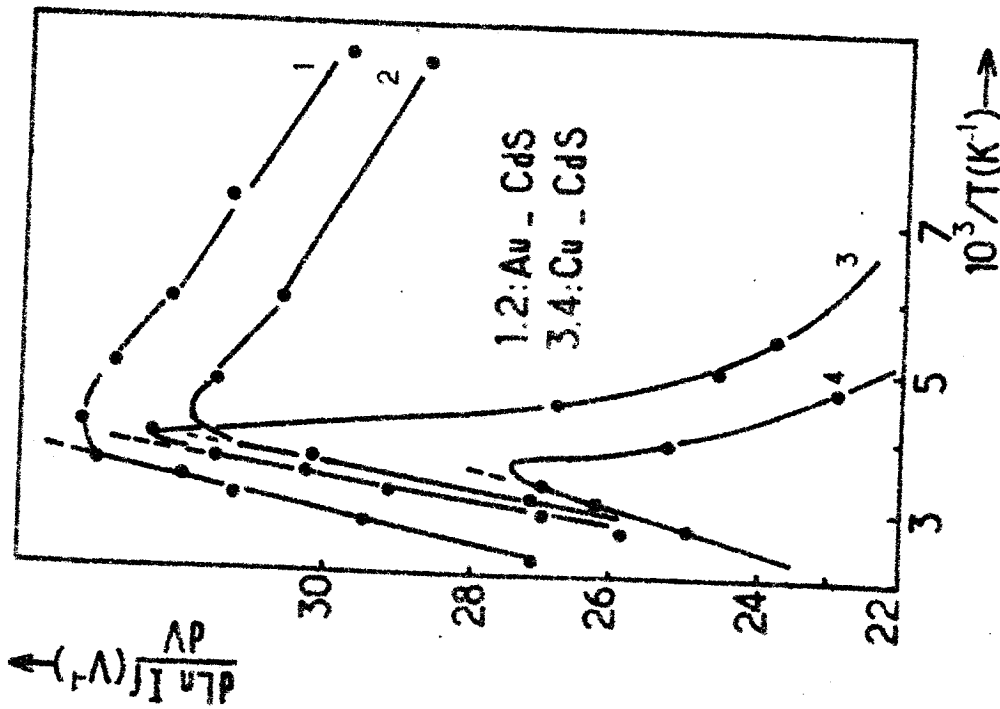


Figure 4.24 : Variation typique des pentes $\frac{d \ln I}{dV}$ des diodes Schottky au CdS.

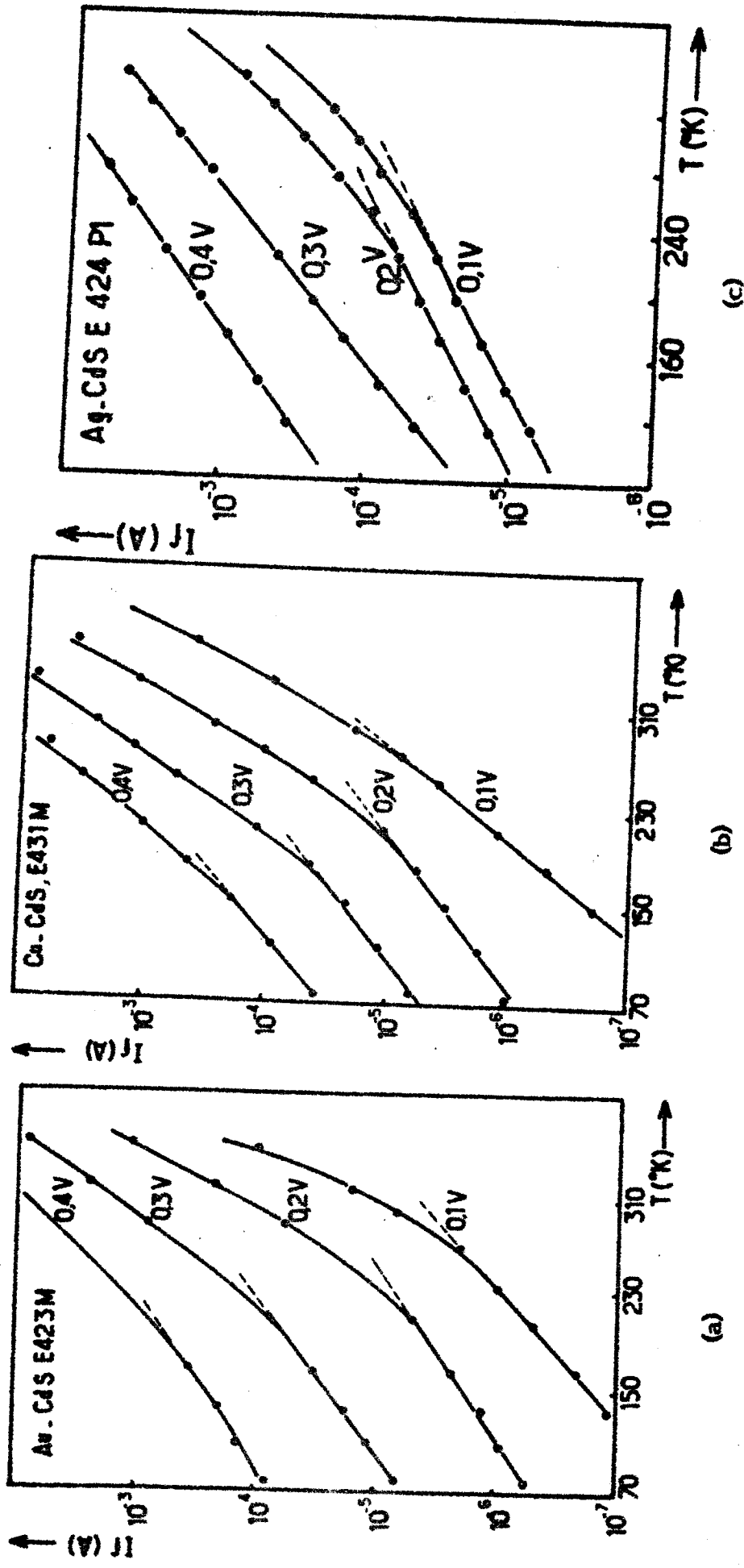


Figure 4.25 : Caractéristiques courant - température à différentes tensions de diodes Schottky au CdS .
(a) Au-CdS ; (b) Cu-CdS ; (c) Ag-CdS.

Type	Cu - CdS				Au - CdS				Ag - CdS		
	Cu 1	Cu 2	Cu 3	Cu 4	Au 1	Au 2	Au 3	Au 4	Ag 1	Ag 2	Ag 3
Echant.											
n à 295°K	1,59	1,45	1,31	1,45	1,47	1,24	1,26	1,35	1,53	1,59	1,88
Φ_B (V)	0,58	0,61	0,66	0,69	0,64	0,66	0,75	0,59	0,62	0,59	0,58
Φ_B (V) moy.	0,63				0,66				0,60		

Tableau 4.7 : Paramètres caractéristiques des diodes Schottky à base de CdS déduits du modèle de l'émission thermoionique.

$$I_f = I_{sv} \exp \gamma T$$

avec $I_{sv} = C \exp BV$

ou $I_f = I_{sT} \exp BV$

avec $I_{sT} = C \exp \gamma T$

où I_{sv} est le courant pour une tension nulle des courbes I-V ; I_{sT} est le courant à l'origine de la température.

En utilisant les valeurs de I_{sv} à différentes températures et celles de I_{sT} à différentes tensions déduites des figures (4.23) et (4.25) précédentes on aboutit aux courbes $I_{sT} = f(T)$ et $I_{sv} = f(V)$ des figures (4.26) et (4.27) respectivement.

Là aussi, nous remarquons le comportement exponentiel des courants de saturation I_{sT} uniquement pour les températures en dessous de 250K environ comme l'atteste la linéarité observée dans les courbes de la figure (4.26). Au delà de cette température, la linéarité n'est plus conservée indiquant qu'il s'agit probablement du courant thermoionique qui prend la relève.

Nous observons également une parfaite linéarité des courants de saturation I_{sv} pour les tensions inférieures à 0,4 V environ . Ce qui montre que dans les domaines des basses tensions , le courant tunnel multiniveaux est dominant.

L'utilisation des relations (2.13) et (2.14) ainsi que l'exploitation des courbes $\text{Ln} I_{sT} = f(T)$ et $\text{Ln} I_{sv} = f(V)$ (respectivement figures (4.26) et (4.27) nous a permis de déterminer les paramètres β et γ caractérisant la conduction par effet tunnel. Les résultats sont rassemblés dans le tableau (4.8). Les valeurs de β sont éparpillées dans les domaines $[24,76 \text{ à } 28,64 \text{ V}^{-1}]$ pour Au-CdS , $[18,39 \text{ à } 27,81 \text{ V}^{-1}]$ pour Cu-CdS et $[15,27 \text{ à } 24,24 \text{ V}^{-1}]$ pour Ag-CdS soient des moyennes de $(26,11 \pm 1,51 \text{ V}^{-1})$, $(22,32 \pm 3,42 \text{ V}^{-1})$ et $(20,34 \pm 3,75 \text{ V}^{-1})$ respectivement.

On observe dans ces résultats une corrélation croissante avec les valeurs des hauteurs de barrières déterminées à l'ambiante par le modèle thermoionique. Ce paramètre peut donc caractériser le couple métal-CdS en ce qui concerne l'effet tunnel multiniveaux.

Par contre, le paramètre γ est du même ordre de grandeur pour les trois types de contact . Ce paramètre qui semble dépendre uniquement du CdS peut donc caractériser le lien entre le courant tunnel multiniveaux et le matériau CdS.

Par ailleurs, ces résultats concordent assez bien avec ceux d'autres auteurs obtenus sur l'hétérojonction $\text{Cu}_x\text{S}-\text{CdS}$ [17|35]. Cette structure dont le Cu_2S est dégénéré est d'ailleurs souvent considérée comme une structure Schottky [35]. Toutefois, la valeur moyenne de R_f pour nos diodes est faible par rapport à celle qui est obtenue par Martinuzzi et al [13] avec la structure $\text{Cu}_2\text{S}-\text{CdS}$.

Les niveaux dont on ne sait pas au juste s'il s'agit d'états fictifs ou de véritables centres localisés, peuvent en tout cas, refléter l'état de "la propreté" de l'interface. Plus leur nombre est faible, meilleure est l'interface comme c'est le cas pour nos diodes comparées à celle de l'hétérojonction $\text{Cu}_x\text{S}-\text{CdS}$.

IV.3.1.2. Courant d'obscurité en polarisation inverse :

De même, les courants inverses des diodes ont été étudiés en fonction de la température sous différentes polarisations. Pour chaque diode, une série d'une douzaine de courbes I-V-T est effectuée sur un intervalle de température variant de 80 à 360 K par pas de 30 K environ. On constate que la composante du courant suit une loi expérimentale du type :

$$I_r = - A S V \exp \left[- \lambda (V_{bi} - V)^{-\frac{1}{2}} \right]$$

C'est ce que montrent les courbes $\ln(I_r/V)$ en fonction de $(V_{bi} - V)^{-\frac{1}{2}}$ de la figure (4.28) d'une diode Ag-CdS par l'excellente linéarité qui s'étend sur trois décades. Le comportement du courant inverse en fonction de la tension et de la température peut être décrit par un processus d'effet tunnel multiniveaux mais du type Zener dans la région de préavalanche.

L'application des méthodes d'exploitation décrites précédemment dans le chapitre II, permet d'aboutir aux résultats obtenus à 200 K du tableau (4.9). Rappelons que N_t est la concentration des niveaux utilisés comme relais par le courant inverse quand il traverse la jonction. Ainsi, la barrière $q\phi_B$ sera franchie en R_i sauts correspondant à des barrières élémentaires d'énergie E_t .

En général le modèle tunnel multiniveaux du type Zener donne des résultats en bon accord avec l'expérience. Ces résultats sont également assez voisins de ceux d'autres auteurs [12|13|16] obtenus sur des cellules $\text{Cu}_2\text{S}-\text{CdS}$. Cependant, on constate que le nombre de sauts R_i obtenu est très élevé pour une épaisseur de la barrière de quelques centaines de nanomètres. Il en est de même pour la densité des niveaux N_t qui varie entre 10^{13} cm^{-3} et 10^{20} cm^{-3} . Ces valeurs semblent être

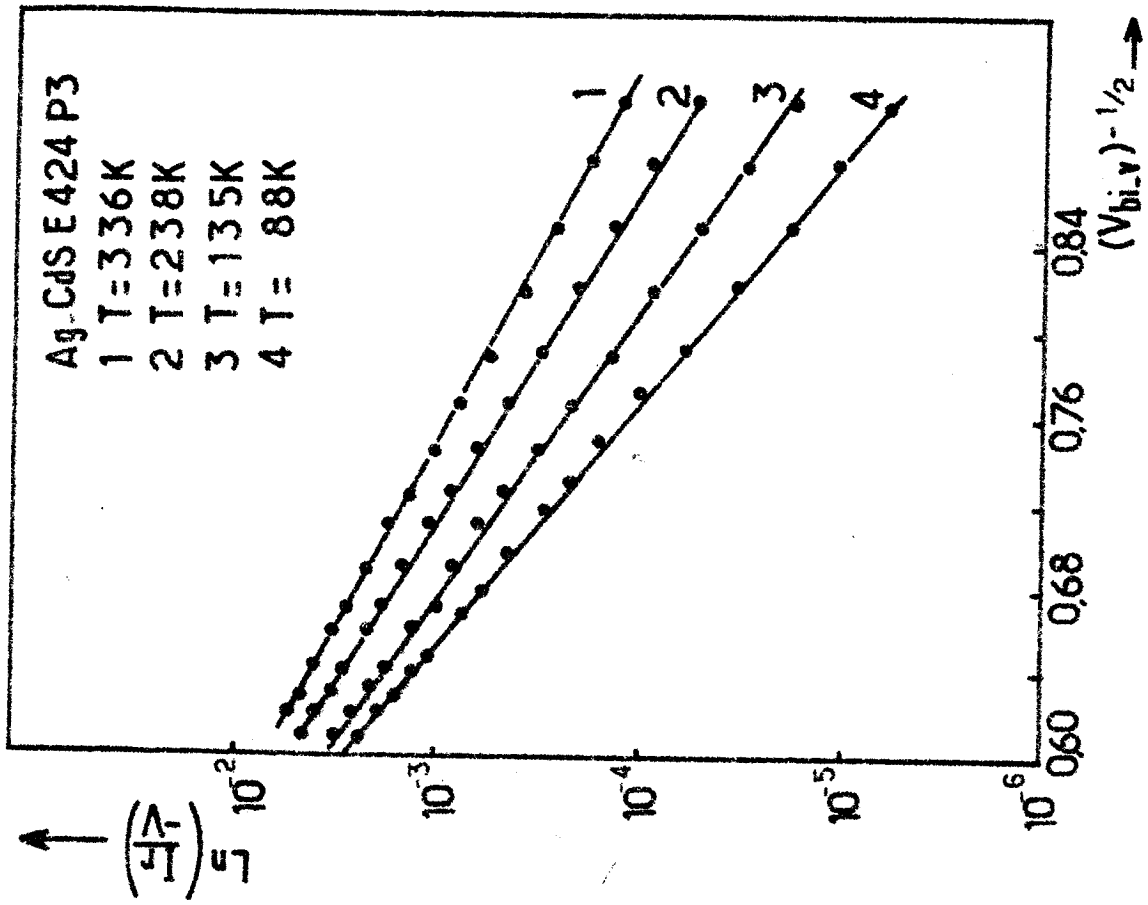


Figure 4.28 : Caractéristiques typiques $\ln \left(\frac{I_r}{S} \right) = f(V_{bi, V})^{-1/2}$ de diodes Schottky au CdS (exemple : Ag-CdS)

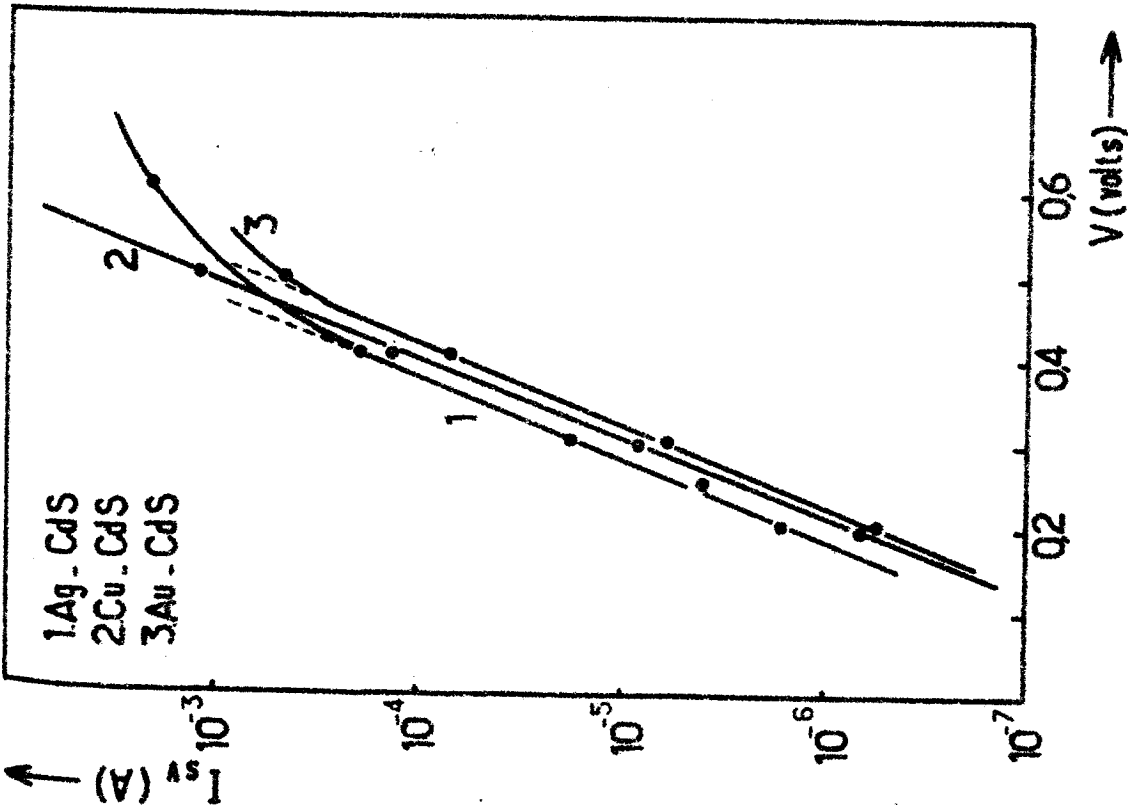


Figure 4.27 : Variation du courant de saturation I_{sV} en fonction de V de diodes Schottky au CdS.

anormalement élevées mais il faut remarquer que le domaine de tensions que nous avons utilisé ($-2 \text{ V} < V_i < 0$) n'est pas tout à fait dans la région de préavalanche définie dans le cas de nos diodes pour des tensions supérieures à -3 V ; valeurs que nous sommes tenus à ne pas dépasser pour éviter le claquage de la jonction. Dans le domaine des basses tensions le paramètre λ n'est pas assez grand et conduit donc à des valeurs faibles de E_t , d'où l'on obtient un nombre de sauts élevé.

Type	Ag - CdS			Cu - CdS		Au - CdS	
	E424 P1	E424 P2	E424 P3	B 23 PA	B 22 PA	B 21 PA	B 21 PB
R_i	$5,53 \cdot 10^4$	$4,61 \cdot 10^4$	$7,94 \cdot 10^4$	$4,41 \cdot 10^4$	$4,01 \cdot 10^4$	$4,05 \cdot 10^3$	$7,98 \cdot 10^3$
$N_t(\text{cm}^{-3})$	$7,06 \cdot 10^{15}$	$4,20 \cdot 10^{15}$	$1,04 \cdot 10^{15}$	$8,29 \cdot 10^{15}$	$9,20 \cdot 10^{14}$	$1,89 \cdot 10^{19}$	$5,72 \cdot 10^{17}$
$E_t(\text{eV})$	$6,14 \cdot 10^{-5}$	$7,37 \cdot 10^{-5}$	$1,71 \cdot 10^{-4}$	$7,70 \cdot 10^{-5}$	$8,47 \cdot 10^{-5}$	$8,38 \cdot 10^{-4}$	$4,26 \cdot 10^{-4}$

Tableau 4.9: Paramètres caractéristiques des diodes Schottky à base de CdS en polarisation inverse.

IV.3.2. Caractéristiques capacité - tension .

Les courbes C^{-2} -V relatives aux échantillons précédents tracées durant la période de stabilité des diodes sont représentées sur la figure (4.29). Ces courbes présentent une bonne linéarité dont la pente nous permet d'atteindre les concentrations des donneurs qui sont dans ce cas, constantes (voir chapitre II). La hauteur de barrière ϕ_B (C-V) est également déterminée en utilisant les relations du Chapitre II.

On constate que les valeurs de N_d varient peu d'un échantillon à un autre surtout pour les diodes Au-CdS et Ag-CdS . Par contre, on observe une légère dispersion de ce paramètre pour le contact Cu-CdS . Ce paramètre a une valeur moyenne de $2,85 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ pour Au-CdS , $3,9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ pour Ag-CdS et $3,71 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ pour Cu-CdS . Signalons que les différentes diodes du tableau (4.10) sont réalisées dans les mêmes conditions , sur des couches de CdS provenant d'une même évaporation . Ces diodes doivent présenter normalement la même valeur de N_d indépendamment du métal . C'est ce qu' on observe expérimentalement . Pour un même type de diodes, les légères variations de la concentration des donneurs peuvent être dues à un écart entre la surface réelle et la surface projetée utilisée, écart qui provient de la texturisation de la surface du CdS par l'attaque chimique à l'HCl .

Par ailleurs, les résultats du tableau (4.10) montrent que les valeurs de la hauteur de barrière ϕ_B (C-V) calculées par la méthode C^{-2} -V , sont le plus souvent plus élevées que celles déterminées par la méthode (I-V) . On constate que la différence $\Delta = \phi_B$ (C-V) - ϕ_B (I-V) est assez grande pour être attribuée aux erreurs de mesures . Par contre, on observe que cet écart est lié plutôt à la nature de CdS. Nous avons envisagé l'hypothèse d'une modification des états de surface liée à l'existence d'une couche d'oxyde comme l'avait supposé Goodman [15] qui attribue la valeur élevée de la hauteur de barrière ϕ_B (C-V) à l'existence d'une couche interfaciale qui entraîne une valeur plus élevée du potentiel V_{int} .

Si on suppose que la hauteur de barrière déduite des courants I-V est la valeur exacte [15] comme l'ont confirmé certains auteurs par d'autres techniques [45], à partir de la différence Δ qui reflète l'importance de la couche interfaciale , l'épaisseur de celle ci peut être évaluée par la relation suivante [6].

$$\left(\frac{N_d}{2} \frac{q}{\epsilon_i^2} \epsilon_s \right) \delta^2 + (2 q \epsilon_s N_d V_{int})^{1/2} \frac{\delta}{\epsilon_i} - \Delta = 0 \quad (4.2)$$

Dans le tableau (4.10) nous avons regroupé les valeurs de l'épaisseur de la couche interfaciale obtenue à partir de l'équation précédente où on a pris $\epsilon_i = \epsilon_{CdS} = 8,85 \cdot 10^{-13} \text{ F/cm}$.

Les résultats sont en bon accord avec ceux de nombreux auteurs. L'examen des valeurs de δ montre que l'épaisseur d'oxyde est plus faible pour les diodes Au-CdS, moyennes pour les diodes Ag-CdS et Cu-CdS.

Il est à noter que Luquet [45] a observé des valeurs de 1000 \AA sur des structures Au-CdS en couches minces ; cependant pour Goodman, une épaisseur de 100 \AA est une estimation limite. Dans ces conditions, les valeurs élevées de δ doivent être considérées comme un ordre de grandeur reflétant l'importance de la couche d'oxyde. Cette dernière est faible pour les diodes à l'or et élevée pour celles du cuivre et de l'argent. Cette corrélation peut signifier que l'interface des diodes Au-CdS est plus "propre" que celle des autres types de diodes. Les autres métaux utilisés (Cu et Ag) sont beaucoup plus réactif surtout le cuivre qui peut former un complexe Cu_xS dont les limites ne sont pas bien définies entraînant une valeur de δ élevée.

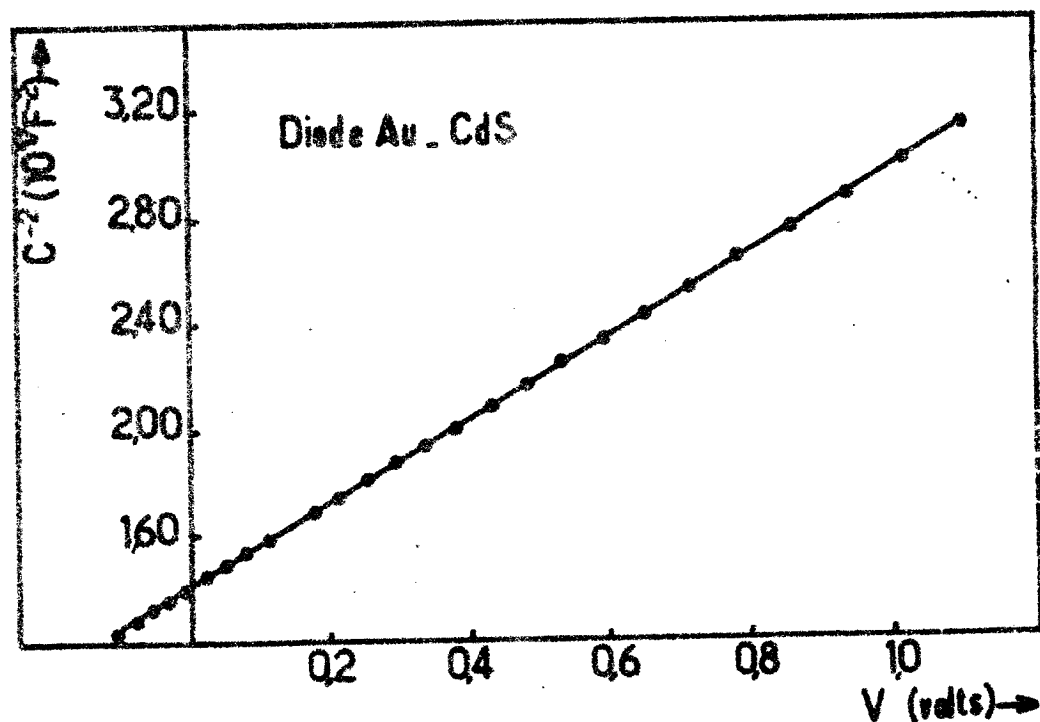


Figure 4.29 : Caractéristiques C^{-2} -V d'une diode Au-CdS

Type	Cu - CdS						Au - CdS				Ag - CdS		
	Cu 5	Cu 2	Cu 6	Cu 4	Au 1	Au 2	Au 3	Au 4	Ag 4	Ag 5	Ag 6		
N_d (cm ⁻³)	$5,64 \cdot 10^{17}$	$3,24 \cdot 10^{17}$	$5,17 \cdot 10^{17}$	$7,86 \cdot 10^{16}$	$2,85 \cdot 10^{17}$	$2,75 \cdot 10^{17}$	$2,85 \cdot 10^{17}$	$2,98 \cdot 10^{17}$	$4,00 \cdot 10^{17}$	$4,60 \cdot 10^{17}$	$3,10 \cdot 10^{17}$		
ϕ_B (V) 300°K	1,13	0,93	1,08	1,10	0,62	0,98	0,95	0,71	1,45	1,00	1,13		
$\phi_{B_{moy}}$ (V)	1,06						0,81				1,19		
$N_{d_{moy}}$ (cm ⁻³)	$3,71 \cdot 10^{17}$						$2,85 \cdot 10^{17}$				$3,9 \cdot 10^{17}$		
$\delta \text{ \AA}$	104						54				146		

Tableau 4.10 : Paramètres caractéristiques de diodes Schottky à base de CdS déduits des caractéristiques C⁻²-V.

CONCLUSION .

Notre travail a consisté en la réalisation et la caractérisation électrique de différents types de diodes Schottky : Cu-CdS , Au-CdS et Ag-CdS , afin de caractériser les couches de CdS obtenues par évaporation thermique. Cette étude a été entreprise dans le but de corréler les propriétés des couches de CdS avec les paramètres technologiques de leur préparation , corrélation qui devrait mener, dans un cadre plus large , à l'obtention de couches de CdS ayant les propriétés prédéterminées et requises pour la réalisation de cellules solaires. Pour ce faire, il fallait d'abord tenter de comprendre certains phénomènes physiques intervenant dans le comportement des diodes Schottky et qui sont restés jusqu'à présent obscurs.

Les résultats bibliographiques révèlent que, mise à part l'indium et le gallium qui donnent de façon reproductible un contact ohmique, la plupart des autres métaux sont tantôt redresseurs et tantôt ohmiques. De même, dans notre propre cas, l'argent sert comme contact redresseur sur la face avant de la couche de CdS et comme contact ohmique sur la face arrière.

Nous avons observé que le comportement redresseur de ces diodes n'est pas obtenu juste après la réalisation du contact métallique comme le préconisait la théorie de Schottky; bien au contraire, le caractère redresseur des diodes se forme progressivement et bien plus tard et seulement quand les diodes sont exposées à l'air. La propriété originale qui s'est dégagée donc de cette étude et sur laquelle il est important d'insister est la formation de la barrière métal-CdS par la diffusion d'oxygène de l'atmosphère à travers le métal. Le contact ohmique n'est obtenu en l'absence de cet élément.

La formation de la barrière métal-CdS est donc incontestablement due à des états d'interface introduits par l'oxygène répondant à la théorie de Cowley et Sze., alors que selon la littérature , l'oxygène doit être à tout prix évité. Ce qui est en partie vrai car une oxydation exagérée de la surface du CdS est néfaste à ces structures et conduit à un contact redresseur de mauvaise qualité et complètement indépendant de la nature du métal . Dans ce cas limite de saturation de l'interface des diodes par l'oxygène, la théorie de Bardeen est bien désignée pour rendre compte du comportement d'une telle structure. Cet effet d'oxygène qui a permis sinon d'expliquer la plupart des problèmes des électrodes tels que la non reproductibilité de la nature du contact (ohmique ou redresseur) a du moins clarifié les conditions

de préparations nécessaires à la bonne reproductibilité des diodes Schottky et des contacts ohmiques sur CdS, qui faisaient souvent défaut.

Ces conditions de reproductibilité du contact redresseur sont simples à respecter à savoir qu'il est d'abord nécessaire de faire un bon décapage de la surface du CdS, de contrôler l'épaisseur du métal et la durée d'exposition à l'air. Les conditions d'obtention d'un contact ohmique est l'absence totale de l'oxygène, ce qui nécessite la réalisation de l'interface (métal ohmique)-CdS sans casser le vide avec des épaisseurs du métal les plus grandes possibles.

Par ailleurs, nous avons vu que la formation de la barrière Schottky peut être accélérée par un simple recuit de 100 à 200°C sous vide primaire.

Nous avons également suivi la deuxième phase d'évolution des diodes en fonction du temps d'exposition à l'air et en fonction du recuit. Durant cette étude, un phénomène de vieillissement est observé surtout par les caractéristiques C-V qui ont révélé une compensation progressive des donneurs. Nous avons envisagé qu'un atome accepteur diffusant de l'interface vers le CdS était responsable de ce vieillissement et auquel nous avons appliqué les théories de distribution gaussienne et en erf. Les paramètres statistiques ont montré clairement que c'est la distribution gaussienne qui rend compte le mieux de la situation. L'application de ce modèle a abouti à la détermination du coefficient de diffusion de l'accepteur : deux solutions également raisonnables étaient envisagées quant à l'identification de l'atome accepteur à savoir qu'il peut être question du métal constituant le contact redresseur (Au, Ag et Cu qui sont tous accepteurs pour le CdS) ou alors tout bonnement de l'oxygène accumulé à l'interface. Comme nous n'avons pas disposé de moyens d'analyses pour identifier l'atome diffusant, nous nous sommes contentés, pour ce faire, de la comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature en ce qui concerne les coefficients de diffusion des types d'atomes en question.

Les résultats bibliographiques de la diffusion du cuivre dans le CdS sont très dispersés : certains sont en bon accord avec nos résultats, d'autres en sont très éloignés. La conclusion est que notre avis est partagé à cause de l'égale probabilité du pour et du contre.

S'agit-il alors de l'oxygène ? Là encore nous ne pouvons pas répondre à cette question de façon précise dans la mesure où les données bibliographiques concernant la diffusion d'oxygène dans le CdS sont, à notre connaissance, pratiquement inexistantes. Bien que de nombreux articles concernant les phénomènes d'adsorption d'oxygène par le CdS aient été publiés.

Finalement, les différents phénomènes de transport avec leurs paramètres correspondant ont été déterminés. En effet, les trois variétés de diodes étudiées sont régies par les mêmes phénomènes de conduction à savoir un courant thermoïonique dans le domaine des températures élevées et un courant tunnel multi-niveaux dans le domaine des basses températures . Il apparait que le type de conduction est presque indépendant du métal et semble être imposé par le CdS par l'intermédiaire des états d'interface.

A N N E X E

PROGRAMME POUR LE TRACE DES COURBES

$N_d - W$

—oOo—

```

10 PLOTTER IS 705
20 CLEAR
30 OPTION BASE 1
40 MOVE 0,0
50 DISP "ENTREZ NOMBRE DE POINTS N";
60 INPUT N
70 DIM CLU(100),VLU(100),VI(100),CI(100),P(100),ND(100),W(100)
80 I DISP "DONNER LES VALEURS DE S,DC,CLU(1)"
90 I INPUT S,DC,CLU(1)
100 DISP "S";
110 INPUT S
120 FOR I=1 TO N
130 DISP "VLU(";I;")";
140 INPUT VLU(I)
150 NEXT I
160 FOR I=1 TO N
170 DISP "CLU(";I;")";
180 INPUT CLU(I)
190 NEXT I
200 I FOR I=2 TO N
210 I CLU(I)=CLU(I-1)-DC
220 I NEXT I
230 FOR K=1 TO N-2
240 CV=0
250 V2=0
260 CMOY=0
270 VMOY=0
280 FOR I=K TO K+2
290 CMOY=CMOY+CLU(I)
300 VMOY=VMOY+VLU(I)
310 NEXT I
320 CMOY=CMOY/3
330 VMOY=VMOY/3
340 FOR J=K TO K+2
350 CI(J)=CLU(J)-CMOY
360 VI(J)=VLU(J)-VMOY
370 V2=V2+VI(J)*2
380 CV=CV+CI(J)*VI(J)
390 NEXT J
400 P(K)=CV/V2
410 W(K)=8.85E-13*S/CLU(K+1)
420 NEXT K
430 FOR L=1 TO N-2
440 ND(L)=CLU(L+1)*3*1.E19/(P(L)*1.6*8.85E-13*S^2)
450 NEXT L
460 FOR I=1 TO N-2
470 PRINT ND(I),W(I),P(I)
480 NEXT I

```

```

490 WMIN=W(1) @ WMAX=W(1) @ NDMIN=ND(1) @ NDMAX=ND(1)
500 FOR K=1 TO N-2
510 WMIN=MIN (WMIN,W(K))
520 WMAX=MAX (WMAX,W(K))
530 NDMIN=MIN (NDMIN,ND(K))
540 NDMAX=MAX (NDMAX,ND(K))
550 NEXT K
560 DISP "WMIN=";WMIN @ INPUT WMIN
570 DISP "DONNER PUISSANCE DE WMIN"; @ INPUT PW
580 FOR K=1 TO N-2
590 W(K)=W(K)/PW
600 NEXT K
610 DISP "WMAX=";WMAX @ INPUT WMAX
620 DISP "NDMIN=";NDMIN @ INPUT NDMIN
630 DISP "DONNER PUISSANCE DE NDMIN"; @ INPUT PND
640 FOR K=1 TO N-2
650 ND(K)=ND(K)/PND
660 NEXT K
670 DISP "NDMAX=";NDMAX @ INPUT NDMAX
680 GRADW=(WMAX-WMIN)/10
690 DISP "GRADW=";GRADW @ INPUT GRADW
700 GRADND=(NDMAX-NDMIN)/10
710 DISP "GRADND=";GRADND @ INPUT GRADND
720 @CLEAR
730 MOVE @,95
740 ND$="ND*"
750 W$="W*"
760 LABEL USING 770 ; ND$;PND
770 IMAGE AAA,ED
780 MOVE 125,5
790 LABEL USING 800 ; W$;PW
800 IMAGE AA,ED
810 LOCATE 20,138,20,99 @ FRAME
820 LOCATE 20,138,20,99
830 FXD 2
840 SCALE WMIN,WMAX,NDMIN,NDMAX
850 LAXES -GRADW,GRADND,WMIN,NDMIN,2,2,4
860 L=WMIN+6*GRADW
870 M=NDMIN+8*GRADND
880 MOVE L,M
890 LABEL "ND=f(W)"
900 FOR K=1 TO N-2
910 MOVE W(K),ND(K)
920 LABEL ""
930 NEXT K
940 MOVE @,@
950 END

```

PROGRAMME POUR LE TRACE DES COURBES

C⁻² -V

```

10 PLOTTER IS 1
20 CLEAR
30 OPTION BASE 1
40 MOVE 0,0
50 DISP "ENTREZ NOMBRE DE POINTS N "
60 INPUT N
70 DIM CLU(100),V(100),CC(100)
80 DISP "DONNEZ LES VALEURS DE DC,CLU(1)"
90 INPUT DC,CLU(1)
100 FOR I=1 TO N
110 DISP "V( ;I: )";
120 INPUT V(I)
130 NEXT I
140 I FOR I=1 TO N
150 I DISP "CLU( ;I: )";
160 I INPUT CLU(I)
170 I NEXT I
180 FOR I=2 TO N
190 CLU(I)=CLU(I-1)-DC
200 NEXT I
210 FOR K=1 TO N
220 CC(K)=1/CLU(K)^2
230 NEXT K
240 PRINT ALL
250 UMIN=V(1) @ UMAX=V(1) @ CCMIN=CC(1) @ CCMAX=CC(1)
260 FOR K=1 TO N
270 UMIN=MIN (UMIN,V(K))
280 UMAX=MAX (UMAX,V(K))
290 CCMIN=MIN (CCMIN,CC(K))
300 CCMAX=MAX (CCMAX,CC(K))
310 NEXT K
320 DISP "UMIN=";UMIN @ INPUT UMIN
330 DISP "DONNER PUISSANCE DE UMIN "; @ INPUT PV
340 FOR K=1 TO N
350 V(K)=V(K)/PV
360 NEXT K
370 DISP "UMAX=";UMAX @ INPUT UMAX
380 DISP "CCMIN=";CCMIN @ INPUT CCMIN
390 DISP "DONNER PUISSANCE DE CCMIN"; @ INPUT PCC
400 FOR K=1 TO N
410 CC(K)=CC(K)/PCC
420 NEXT K
430 DISP "CCMAX=";CCMAX @ INPUT CCMAX
440 GRADV=(UMAX-UMIN)/10
450 DISP "GRADV=";GRADV @ INPUT GRADV
460 GRADCC=(CCMAX-CCMIN)/10
470 DISP "GRADCC=";GRADCC @ INPUT GRADCC
480 GCLEAR
490 MOVE 0,97
500 CC$="CC*"
510 V$="V*"
520 LABEL USING 530 I, CC$,PCC
530 IMAGE AA,ED
540 MOVE 125,5
550 LABEL "V*1E-1(Volts)"
560 LOCATE 20,138,20,99
570 SCALE UMAX,UMIN,CCMIN,CCMAX
580 FXD 1,2
590 LAXES -GRADV,GRADCC,0,CCMIN,2,2,4
600 L=UMIN+6*GRADV

```

```
610 M=CCMIN+8.5*GRADCC
620 MOVE L,M
630 LABEL "CC=f(V)"
640 FOR K=1 TO N
650 MOVE V(K),CC(K)
660 LABEL "+"
670 NEXT K
680 MOVE 0,0
690 END
118882
```

BIBLIOGRAPHIE

- [1] L.MAHDJOUBI , Thèse d'état , U.S.T.H.B. , (1986).
- [2] R.H. BUBE, Photoconductivity of solids, Ed. J. Wiley , New York, London (1960).
- [3] W. SCHOTTKY , Naturwissenschafter, 26 , 843 , (1938).
- [4] J. BARDEEN , Phys. Rev, 71, 717 , (1947).
- [5] A.M. COWLEY et S.M. Sze, J. Appl. Phys., 36,3212, (1965).
- [6] L.MAHDJOUBI, Thèse N°4 , Alger, (1979).
- [7] C.A. MEAD , Solid state Electron , 9, 1023, (1966).
- [8] W. SCHOTTKY et E. SPENKE , Wiss. Veroff. Siemens Werke, 18,1.67, (1939).
- [9] C.R. CROWELL et V.L. RIDEOUT, Solid State Electron, 12, 89, (1969).
- [10] A.R. RIBEN and D.L. FEUCHT , Int. J. Electronics, Vol.20, N°6,583-599, (1966).
- [11] A.R. RIBEN and D.L. FEUCHT, Solid State Electron , 9, 1055, (1966).
- [12] L.MAHDJOUBI and M. BENMALEK , Proc. 6 Th. Inter. Conf. Thin. Films. Stockholm; Sweden , P. 199, (1984).
- [13] S. MARTINUZZI , O. MALLEM, Phys. Stat. Sol.(a) 16, 339 , (1973).
- [14] S.M. Sze , Physics of Semiconductor Devices : 2nd Edition, John Wiley, New York (1981).
- [15] A. M. GOODMAN, Journal of applied Physics, Volume 34, N°2, (1963).
- [16] N. HADJ ZOUBIR , Thèse U.S.T.H.B., (1986).
- [17] N. HADJ ZOUBIR, N. MEHENNI, L. MAHDJOUBI and M. BENMALEK, Proc. 6Th .E.C. Photo. Sol. Energy. Conf. London . U.K. p.793, (1985).
- [18] S. SALKALACHEN, S. JATAR, A.C.R. ASTOGLI, V.H. BHIDE , Solar Cells 3, 341, (1981).
- [19] L. MAHDJOUBI , M. DERDOURI , M. BENMALEK and M. AMZIL, Le Vide, Les couches minces N° 201 , 715 (1980).

- [20] **THIERRY CABOT**, Thèse de spécialité, Université d'Aix. Marseille III, Juillet (1974).
- [21] **A. L. FAHRENBRUCH and R.H. BUBE**. Fundamentals of Solar Cells. Acad. Press. New York . London (1983).
- [22] **P. KIRÉEV** , La Physique des semiconducteurs , Edition MIR (1975).
- [23] **F. HIMRANE**, Thèse , U.S.T.H.B. (1982).
- [24] **V. KUMAR et F.A. KRÖGER**, J. of Solid State Chem.3, 387, (1971).
- [25] **L. MAHDJOUBI** " Etude des pièges dans CdS par D.L.T.S. , Annab, 12-14 Octobre (1985).
- [26] **N . MEHENNI, N. HADJ ZOUBIR, L. MAHDJOUBI and M. BENMALEK**, Proc. 6Th E.C. Photov. Solar. Energy. Conf. London, 15-19 April U.K.p. 788 (1985).
- [27] **R.C. BHARDWAJ , L.M. JADHARD and M.M. TAQUIKHAM**, Solar Cells, 12, 371 ,(1984).
- [28] **J.P. PONPON and P. SIFFERT**, J. Appl. Phys. 49, (12), 6004, (1978).
J.P. PONPON , Thèse d'Etat , Strasbourg , (1979).
- [29] **S. RAVELET , B. LEPLEY, P.H. NGUYEN, C. BOUTRIT and C.MICHEL**.
Workshop on II-VI. Compound. Thin. Film. Solar Cells. Stuttgart , September 20 to 22, (1978).
- [30] **A.L. FAHRENBRUCH and R.H. BUBE**, Fundamentals of Solar Cells, Acad. Press. New York - London (1983).
- [31] **G. SOUTH and D.M. HUGHES**, Thin Solid, Films 20 (1974).
- [32] **Y.P. LEGRE and S. MARTINUZZI**, Phys. Stat. Sol. (a), 689, (1970).
- [33] **W. PALZ and S. RAVELET**, Sol. State. Elec. 13, p. 1241 , (1970).
- [34] **A. L. FAHRENBRUCH and R.H. BUBE**, J. Appl. Phys. 45, 1264 , (1974).
- [35] **R. BUTENDEICH and W. RUPPEL**, Phys. Stat. Sol. (a), 49, 169, (1978).
- [36] **P. SIFFERT and A. COCHE**, LE.E.E. Trans. Nucl. Sci. NS11 , 244 , (1964).
- [37] **W. JOST**, Diffusion solids, liquids, and gases (Acad. Press. New York),(1952).

- |38| Y. ADDA, J. PHILIBERT , " La diffusion dans les solides ", Bibl. des Sciences et Techniques Nucléaires (1966).
- |39| A.C.RASTOGI and S. SALKALACHEN, Solar Cells, 9, 185, (1983).
- |40| R.L. CLARKE, J. Appl. Phys. 30, 957, (1959).
- |41| B. LEPLEY , Thèse de Docteur d'Etat, Nancy, (1979).
- |42| J. ZMIJA , M. DEMIANUIK , Acta Phys. Sol. A. 39, 539, (1977).
- |43| G.A. SULLIVAN , Phys. Rev. 184, 736 , (1969).