

Nouvelle méthode d'étude, par spectroscopie hertzienne, des défauts de réseau du semi conducteur ZnO

Marie Freymann, René Freymann

► **To cite this version:**

Marie Freymann, René Freymann. Nouvelle méthode d'étude, par spectroscopie hertzienne, des défauts de réseau du semi conducteur ZnO. J. Phys. Radium, 1952, 13 (11), pp.589-590. <10.1051/jphys-rad:019520013011058901>. <jpa-00234655>

HAL Id: jpa-00234655

<https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00234655>

Submitted on 1 Jan 1952

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**NOUVELLE MÉTHODE D'ÉTUDE,
PAR SPECTROSCOPIE HERTZIENNE, DES DÉFAUTS
DE RÉSEAU DU SEMI CONDUCTEUR ZnO**

Par M^{me} Marie FREYMANN et M. René FREYMANN,
Faculté des Sciences, Rennes.

Nous avons indiqué, dans des publications antérieures [1], l'existence d'une nouvelle *méthode d'étude des défauts dans la structure des solides* : L'étude de l'absorption Debye dans l'ensemble du spectre hertzien et sa représentation $\text{Log } \nu_c - \frac{1}{T}$ [2], avec cette hypothèse fondamentale : Il existe au moins *deux types distincts de dipôles* :

- 1° Les dipôles liés à l'orientation de molécules ou groupements d'atomes;
- 2° Les dipôles liés aux défauts de réseau.

Pour illustrer cette conception nous utilisons notamment, nos résultats relatifs à l'oxyde d'uranium [3] et ceux de Breckenridge [4] relatifs aux halogénures. Mais à l'exemple complexe des oxydes d'uranium, il était préférable de substituer celui, classique [5], de l'oxyde de zinc : On sait qu'en chauffant cet oxyde au voisinage de 1000° C on note des variations des propriétés mécaniques, optiques et électriques liées au départ d'oxygène (semi-conducteur type N); les variations des propriétés électriques notamment, ont été étudiées par de nombreux auteurs (voir bibliographie de Miller Jr. [6] et [5]). Mais ces auteurs avaient poursuivi leurs recherches au-dessus de la température ordinaire et non à basse température : ils observaient surtout la *conductibilité ionique et non le phénomène essentiellement distinct de l'absorption Debye qui, aux fréquences utilisées, se manifeste à basse température.*

C'est, en effet, cette absorption Debye que nous avons pu mettre en évidence pour cinq échantillons d'un même oxyde de zinc traités respectivement à 1040, 1070, 1100, 1130 et 1190° C (6 h, en creuset fermé). Nos mesures ont été faites de 1 à 1000 kHz, de 100 à 293° K.

La figure 1 donne, pour ZnO traité à 1190 ou à 1100° C, quelques résultats typiques de variation de l'absorption en fonction de la température. La figure 2 résume

l'ensemble de nos résultats par la représentation $\text{Log } \nu_c - \frac{1}{T}$ [3] (sur cette figure 2 les droites tracées en pointillé correspondent à des mesures peu précises : comme le montre la figure 1, la grande largeur des maxima ne permet guère de donner la position qu'à $\pm 15^\circ$ près.

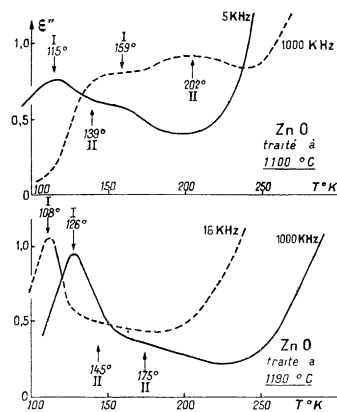


Fig. 1.

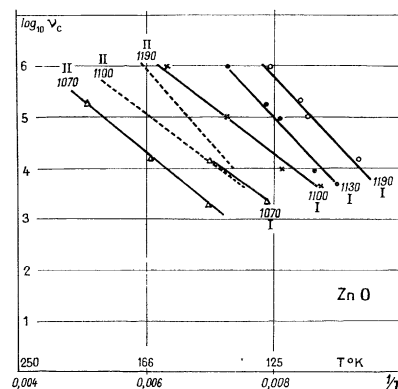


Fig. 2.

RÉSULTATS. — 1° L'oxyde ZnO montre, comme les oxydes d'uranium, de titane, etc. l'absorption Debye : déplacement des maxima d'absorption vers les températures élevées quand la fréquence augmente (nous avons pu tracer quelques courbes absorption-fréquence qui seront publiées dans un Mémoire ultérieur). Mais, fait que nous n'avions pas encore observé pour les autres oxydes, *cette absorption Debye présente deux composantes (I et II sur la figure 1)*. La figure 1 montre que *l'intensité respective et la position de ces deux composantes varie avec la température du traitement, la température et la fréquence de mesure.*

2° La conductibilité ionique se manifeste au-dessus de 225° K environ.

3° L'énergie d'activation de diffusion des défauts de réseau U (déduite de $\nu_c = A \exp. - \frac{U}{RT}$, donc

de la courbe $\log \nu_c - \frac{1}{T}$ a, pour la composante I, la valeur suivante : traitement 1190° : 6,5 kcal, soit 0,28 eV ; traitement 1100° : 4,4 kcal, soit 0,19 eV. Les valeurs relatives à la composante II sont du même ordre de grandeur. D'après Fritsch, un traitement à 900°, pendant 30 h en atmosphère d'oxygène, sous pression, donne 0,38 eV ; les valeurs citées par Miller Jr. sont nettement plus élevées : il conviendra donc, dans des expériences ultérieures, d'attacher une importance extrême à la méthode de préparation et à la pureté de ZnO examiné.

4° La détermination du terme A de la formule précédente permettra vraisemblablement de retrouver les fréquences (infrarouges) de vibration du réseau cristallin [4] ; la détermination de l'intensité de l'absorption permettra par ailleurs, de connaître le nombre de défauts de réseau.

De ces données préliminaires, nous tirerons ces conclusions : l'hypothèse de l'existence de *dipôles liés à des défauts de réseau* est maintenant bien confir-

mée. En outre, on voit que la *spectroscopie hertzienne apporte un nouveau procédé simple de détermination des niveaux des bandes d'énergie des semi-conducteurs ; cette nouvelle méthode spectrale complète donc les données des rayons X et des spectres optiques* (fluorescence, absorption, photoconductivité). Par ailleurs son intérêt pratique résulte notamment de l'importance des semi-conducteurs dans de nombreux problèmes techniques.

[1] A paraître *J. Chem. Phys.*

[2] *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **232**, 2312.

[3] *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **229**, 1013 ; 1950, **230**, 2094 ; 1951, **232**, 2132 ; à paraître *J. Chimie Phys.* (Colloque Changements de phase, Paris 1952).

[4] *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 959 ; 1950, **18**, 913.

[5] Voir par exemple SEITZ, *Théorie moderne des solides*. MOTT et GURNEY *Electronic Processes in ionic crystals*, SHOKLEY *Electrons and holes*.

[6] *Semi-conducting materials*. Conference Reading (Butterworths Scientific Publications London, 1951).

Manuscrit reçu le 8 octobre 1952.