Influence de l'oxygène sur les propriétés électriques du Cds en couche mince

P.A. Thomas, C. Sébenne, M. Balkanski

► To cite this version:

P.A. Thomas, C. Sébenne, M. Balkanski. Influence de l'oxygène sur les propriétés électriques du Cds en couche mince. *Revue de Physique Appliquée*, 1970, 5 (4), pp.683-691. 10.1051/rphysap:0197000504068300 . jpa-00243444

HAL Id: jpa-00243444

<https://hal.science/jpa-00243444>

Submitted on 1 Jan 1970

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.

INFLUENCE DE L'OXYGÈNE SUR LES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DU CdS EN COUCHE MINCE (*)

Par P. A. THOMAS, C. SÉBENNE et M. BALKANSKI

Laboratoire de Physique des Solides (**) Faculté des Sciences, Paris, France

(Reçu le 20 avril 1970)

Résumé. — L'influence de l'oxygène sur les propriétés électriques du CdS en couche mince a été étudiée dans le système à ultravide où les échantillons ont été préparés par évaporation. L'entrée d'oxygène entraîne un accroissement de résistivité dû à la fois à une diminution de la densité de porteurs libres et de leur mobilité. La décroissance de la densité d'électrons libres, associée à un piégeage en surface sur des niveaux accepteurs profonds liés à l'oxygène, est plus lente que dans les monocristaux de CdS car les barrières de potentiel aux joints de grains limitent le courant d'électrons vers la surface. La décroissance de la mobilité est expliquée par une interaction entre l'oxygène et les barrières de potentiel aux joints de grains. Il est démontré qu'une distribution inhomogène de niveaux donneurs existe au sein de chaque cristallite.

Abstract. — The influence of oxygen on the electrical properties of CdS thin films has been studied within the ultra high vacuum system where the evaporated samples had been prepared. Upon oxygen admission, there is an increase in resistivity due to a decrease of both the free carrier density and mobility. The decrease of the free electron density, associated with a surface trapping on deep oxygen acceptor levels, occurs at a lower rate than in CdS single crystals for the potential barriers at the grain boundaries limit the current of electrons toward the surface. The mobility decrease is explained as the result of an interaction between oxygen and the potential barriers at the grain boundaries. It is demonstrated that an inhomogeneous distribution of donor levels exists within each cristallite.

Introduction. — L'influence du milieu ambiant, et particulièrement de l'oxygène, sur les propriétés électriques et photoconductrices du CdS a été mise en évidence dès 1953 par R. H. Bube [1]. Depuis, plusieurs études ont été effectuées sur ce sujet, concernant essentiellement les monocristaux [2, 3, 4], qui ont montré le rôle d'accepteur profond joué par l'oxygène à la surface du CdS. De plus, la faible section efficace de capture des niveaux superficiels liés à l'oxygène conduit à des cinétiques de chimisorption assez lentes pour que la variation de conductivité qui en résulte puisse être mesurée avec précision : Sébenne et Balkanski [5] ont ainsi analysé les différentes cinétiques qui peuvent être obtenues suivant les caractéristiques de volume et de surface des monocristaux de CdS étudiés. En particulier, dans les cristaux contenant de l'ordre de 10^{15} électrons libres par cm^3 , ces auteurs [6, 7] ont montré l'existence d'un gradient de niveaux donneurs au voisinage de la surface dont l'importance, qui dépend des traitements superficiels, a pu être évaluée numériquement.

Compte tenu de la bonne compréhension phénoménologique des cinétiques de chimisorption de l'oxygène sur le CdS monocristallin, une étude similaire a été

entreprise sur le CdS en couche mince, préparé par évaporation sous ultra-vide, afin de déterminer d'une part l'influence de la structure polycristalline sur la vitesse de piégeage des électrons en surface et d'autre part l'existence d'un éventuel gradient de donneurs suivant l'épaisseur des échantillons. Pour être significative, cette étude nécessite des mesures initiales sur des échantillons qui n'ont pas été pollués par un contact avec l'atmosphère : à cet effet un dispositif expérimental particulier a été mis au point qui permet d'effectuer la préparation et les mesures galvanomagnétiques dans une même enceinte à ultravide sans mise à l'air intermédiaire.

L'interprétation des résultats doit tenir compte de la structure polycristalline des échantillons : l'existence de joints de grains, auxquels des barrières de potentiel sont associées, conduit à une structure de conductivité inhomogène où les mesures de résistivité et d'effet Hall peuvent mener à des valeurs des mobilités et densités d'électrons libres moyennes différentes des valeurs réelles [8]. Ainsi Petritz [9] a montré l'influence des barrières de potentiel sur la conductivité dans un modèle où la mobilité des porteurs libres est liée à la température par l'intermédiaire d'une énergie d'activation caractéristique de la hauteur de barrière. Bube [10] a calculé la mobilité et la densité de porteurs libres apparentes, telles qu'elles sont déduites des mesures, à partir des caractéristiques électriques vraies d'une

(*) Etude effectuée avec l'aide de la D. G. R. S. T., sous le Contrat n° 67.00.761.

(**) Equipe de Recherche Associée au C. N. R. S.

structure constituée de cristallites conducteurs séparés par des régions où la résistivité est plus élevée : suivant les dimensions géométriques et les conductivités relatives des deux types de régions, il s'avère que les grandeurs déduites des mesures peuvent être très différentes des caractéristiques réelles des cristallites.

Dans le présent article, on rapporte les résultats obtenus par des mesures galvanomagnétiques sur des couches minces de CdS préparées par évaporation sous ultravide. Les variations de mobilité et de densité de porteurs libres sous l'action de l'oxygène sont précisées. Leur discussion, basée sur l'interprétation particulière des propriétés électriques mesurées dans les couches minces polycristallines, met en évidence des différences importantes par rapport aux monocristaux : ainsi, les vitesses de chimisorption sont toujours plus faibles que dans les monocristaux, la présence de barrière de potentiel aux joints de grains limitant le transfert des électrons vers la surface. De plus les variations de mobilité apparaissent comme un phénomène lié plus à la présence des joints de grains qu'à la surface proprement dite.

I. Techniques expérimentales. — Le dispositif expérimental utilisé a été décrit dans une communication antérieure [12] aussi n'y reviendra-t-on pas. Les couches minces sont réalisées par chauffage thermique de poudre de CdS ultrapure (General Electric) à l'aide d'un creuset à évaporation indirecte sur des substrats en verre pyrex. Les dimensions des couches sont de $15 \times 4 \text{ mm}^2$ (Fig. 1). Après étuvage du bâti à 250°C

FIG. 1. — Géométrie des échantillons de CdS et position des contacts électriques.

pendant 8 h et dégazage du creuset pendant 4 h, une pression de l'ordre de 10^{-9} torr est atteinte. Ces opérations de dégazage sont nécessaires pour obtenir une meilleure reproductibilité des caractéristiques électriques des couches. L'évaporation est effectuée à une vitesse comprise entre 30 et 100 Å/min et les épaisseurs obtenues s'échelonnent entre 0,2 et $2 \mu\text{m}$. Le vide pendant l'évaporation est de l'ordre de 2×10^{-7} torr. Des contacts électriques d'indium ou

d'aluminium sont évaporés sur la couche. Ces contacts sont ohmiques et de résistance négligeable. Les mesures de résistivité et de tension de Hall sont effectuées de façon classique à l'aide d'une méthode à 5 contacts. L'appareillage utilisé permet une reproductibilité des mesures de résistivité et de mobilité telle que :

$$\Delta\rho/\rho = 0,5 \% \quad \Delta\mu/\mu = 1 \%$$

La sensibilité du système d'enregistrement des variations de conductivité est de 10^{-5} .

Les évaporations sont effectuées sur substrat non chauffé et les couches obtenues ne subissent aucun traitement thermique : les différents essais dans cette voie ont montré que si la mobilité n'était pas sensiblement accrue, en revanche la densité de porteurs libres était fortement réduite et rendaient les échantillons impropres à une interprétation quantitative des cinétiques de chimisorption en raison d'une extension trop grande de la région de charge d'espace superficielle.

II. Résultats expérimentaux. — CARACTÉRISTIQUE DES ÉCHANTILLONS. — Dans les conditions expérimentales brièvement définies ci-dessus, les échantillons obtenus lors de différentes évaporations présentent une dispersion relativement faible de leurs caractéristiques électriques mesurées :

Densité d'électrons libre mesurée. — Entre 6×10^{15} et $2,1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (entre 1×10^{16} et $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ pour 75 % des échantillons).

Mobilité mesurée. — Entre 1 et $7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (entre 3 et $6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ pour 70 % des échantillons).

Ces caractéristiques sont indépendantes de l'épaisseur des couches mais il existe une corrélation entre la mobilité et la densité mesurées des porteurs libres, comme le montre la figure 2 : il est probable qu'une

FIG. 2. — Mobilité de Hall des porteurs libres en fonction de leur densité mesurée pour différents échantillons.

telle relation est liée à l'existence des barrières de potentiel aux joints de grain dont les fluctuations d'un

TABLEAU I

Variations relatives de la densité de porteurs libres et de la mobilité mesurées après introduction d'oxygène

1) Mesures faites à 1 h d'intervalle avant et après chimisorption
2) Nouvelles variations de n et μ sur les 14 h suivantes.

	$\frac{\Delta n}{n} \%$	$\frac{\Delta \mu}{\mu} \%$	$\frac{\Delta n}{n} \%$	$\frac{\Delta \mu}{\mu} \%$
III	4	6,5	9	0
IV	7	2	—	—
VI	3,5	6	—	—
VII	5	21	—	—
VIII	8,5	4,5	5	2
IX	6,5	1,5	—	—
X	6	1	—	—
XI	4,5	2	—	—
XIII	7	4,5	—	—
XIV	10	3	—	—
XV	6	3	5,5	0
XVI	13	20,3	—	—
XVIII	1	1,5	—	—

des cristallites dans le plan parallèle au substrat est de l'ordre de 750 Å, pour 75 % des échantillons, l'éventail des dimensions allant de 750 à 950 Å. L'orientation des cristallites est telle que l'axe C du CdS est perpendiculaire au substrat à 86 % en moyenne l'éventail allant de 64 à 99 %.

ACTION DE L'OXYGÈNE. — L'admission d'une pression d'oxygène de l'ordre de 100 torr dans l'enceinte provoque un accroissement de résistivité des échantillons qui traduit à la fois une diminution de la densité de porteurs libres mesurée et une décroissance de leur mobilité. Le tableau I donne les variations relatives de ces deux quantités à une heure d'intervalle, avant et après chimisorption ainsi que, dans certains cas, l'évolution ultérieure pour différents échantillons. Il est à remarquer que la densité de charge piégée en surface déduite de ces mesures est de l'ordre de $0,5 \times 10^{10}$ à 10^{11} par cm^2 c'est-à-dire inférieure d'un facteur de l'ordre de 10 à celles qui sont obtenues dans des conditions analogues sur des monocristaux [7, 13].

Une alternance de mises sous vide et sous oxygène montre qu'une partie seulement de la première chimisorption est réversible (Fig. 3). De plus la portion non réversible de la variation de résistance apparaît comme d'autant plus faible que le stockage de la couche sous

FIG. 3. — Variations relatives de résistance d'une couche mince de CdS dans une alternance d'entrées d'oxygène et de mises sous vide.

échantillon à un autre conduisent à des variations corrélées des valeurs mesurées pour des cristallites de caractéristiques similaires, d'après le modèle de Bube [10].

La cristallisation des couches minces a été étudiée sur diagrammes de rayons X. La dimension moyenne

vide avant la première introduction d'oxygène est plus prolongée : en aucun cas un tel phénomène n'a été observé pour les monocristaux sur lesquels un stockage prolongé à des pressions inférieures à 10^{-8} torr n'a pratiquement pas d'effet. La cinétique de variation de résistance des couches minces après l'admission

d'oxygène est toujours une fonction monotone croissante. On peut cependant distinguer deux formes de cinétiques extrêmes illustrées sur les figures 4 et 5 qui

FIG. 4. — Variation relative de résistance d'une couche mince de CdS après introduction d'oxygène à l'instant $T = 0$, un seul point d'inflexion en coordonnées semi-logarithmiques. Cinétiques de chimisorption de type I.

FIG. 5. — Variation relative de résistance d'une couche mince de CdS après introduction d'oxygène à l'instant $T = 0$, plusieurs points d'inflexion en coordonnées semi-logarithmiques. Cinétiques de chimisorption de type II.

seront respectivement appelées types I et II. Le type I est caractérisé, dans une représentation semi-logarithmique de la variation relative de résistance en fonction du temps, par une courbe présentant un seul point d'inflexion. Le type II est caractérisé, dans la même représentation par une courbe à trois points d'inflexion présentant un « méplat » intermédiaire.

Dans la plupart des cas, la cinétique de variation de mobilité n'a pu être déterminée. Dans certains cas cependant une rapide variation de mobilité à la suite de l'admission d'oxygène a été mise en évidence.

Les variations de la mobilité des électrons libres en fonction de la température ont également été mesurées. La figure 6 donne les résultats typiques obtenus sur

FIG. 6. — Variations de mobilité en fonction de la température avant et après l'entrée d'oxygène.

un échantillon particulier tant avant qu'après chimisorption : il s'avère que si les deux courbes sont faiblement décalées l'une par rapport à l'autre, la mobilité varie exponentiellement en fonction de l'inverse de la température dans l'intervalle étudié.

III. Discussion. — 1. MOBILITÉ DES ÉLECTRONS LIBRES. — Les mesures de mobilité en fonction de la température permettent une détermination immédiate de la hauteur des barrières de potentiel aux joints de grains dans le modèle de Petritz [9] : Dans ce modèle en effet, si V_B est la hauteur en volts de la barrière, la mobilité s'écrit :

$$\mu = \mu_0 \exp \left[- \frac{qV_B}{kT} \right].$$

Cette loi est effectivement vérifiée par les courbes expérimentales du type de la figure 6 et conduisent à des hauteurs de barrières comprises entre 100 et 450 mV pour les différents échantillons étudiés. Il n'y a pas de différence significative entre les hauteurs de barrières ainsi déterminées avant et après chimisorption d'oxygène. Une diminution considérable de la mobilité a été observée par Micheletti et Mark [14] sur des couches pulvérisées chimiquement : les énergies d'activation étaient largement modifiées par l'oxygène.

Ces résultats ont été expliqués à partir de la structure granulaire lâche des couches.

La diminution de mobilité résultant de l'action de l'oxygène ne peut être expliquée par un effet purement de surface. En effet, on sait que la mobilité des porteurs libres peut être affectée par la présence de la surface où la réflexion n'est pas nécessairement spéculaire : en fonction du potentiel de surface, la mobilité superficielle moyenne des porteurs dans la région de charge d'espace a été calculée par Many [11] dans le cas d'une réflexion partiellement ou totalement diffuse. Il apparaît que, dans le cas du CdS, si la densité de porteurs libres est inférieure à $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, la mobilité superficielle est une fonction monotone décroissante du potentiel de surface. Comme la chimisorption d'oxygène sur le CdS, monocristallin ou en couche mince, correspond à une charge superficielle négative, le potentiel de surface diminue et la mobilité superficielle augmente. Il faut donc chercher une autre cause à la décroissance de mobilité observée sur les couches minces, qui n'a pas été mise en évidence sur les monocristaux. Il apparaît que le rôle des barrières de potentiel aux joints de grain est prépondérant dans la mobilité mesurée : celle-ci est plus faible que dans les monocristaux d'un facteur de l'ordre de 100 alors que la mobilité dans chaque cristallite ne doit pas être aussi réduite, comparé au cas du monocristal. L'effet de l'oxygène étant une faible réduction de la mobilité mesurée, la hauteur de barrière déterminée par le modèle de Pétritz n'étant pas affectée, il semble que l'oxygène puisse pénétrer dans les joints de grains au moins superficiellement sans piégeage de charge : il apporte ainsi une diffusion supplémentaire sans modifier la forme de la barrière et les courbes de mobilité en fonction de la température sont simplement translatées l'une par rapport à l'autre. De plus la liaison de l'oxygène avec le cristal est faible et la remise sous vide de l'échantillon permet de retrouver la mobilité initiale, ainsi que nous l'avons vérifié expérimentalement.

Une conséquence de ce modèle est de pouvoir supposer que le piégeage d'électrons libres pendant la chimisorption d'oxygène a lieu seulement en surface et non aux joints de grains.

2. PROFILS DE DONNEURS ET MODÈLE DE BUBE. — L'interprétation des cinétiques de chimisorption présente *a priori* trois difficultés par rapport au cas des monocristaux. En effet nous sommes en présence de trois différences essentielles : la première concerne la mobilité dont les variations s'ajoutent à celles de la densité de porteurs libres et dont la cinétique n'est pas connue. Pour s'affranchir de ce premier problème, nous utiliserons la conséquence annoncée au paragraphe précédent suivant laquelle la réduction de mobilité est un effet de barrière alors que le piégeage d'électron a lieu en surface : nous avons donc affaire à deux processus différents dont les constantes de temps n'ont pas de raison d'être les mêmes. Nous

admettrons donc que la variation de mobilité, qui n'est pas lente d'après les mesures faites, est rapide vis-à-vis de la vitesse de piégeage des électrons en surface et que la cinétique mesurée peut être étudiée comme si la mobilité restait constante. La deuxième difficulté réside dans l'écart possible entre les valeurs de densités de porteurs libres mesurées et les valeurs réelles dans l'échantillon dû à la présence des barrières de potentiel aux joints de grains. La troisième difficulté, résultant elle aussi de la présence des joints de grains, est la perturbation possible des cinétiques de chimisorption par un équilibre électrostatique plus lent en volume qu'en surface, le transfert des électrons du volume vers la surface pouvant être freiné par les barrières de potentiel.

Nous ne pouvons *a priori* nous affranchir de ces difficultés aussi procédons-nous au calcul du profil de donneurs [6] à l'aide des valeurs mesurées comme si les conditions du monocristal étaient vérifiées : les écarts qui vont apparaître doivent permettre d'évaluer l'importance des problèmes énoncés. Nous admettons donc d'abord que les conditions du monocristal sont remplies et que la mobilité est constante durant la cinétique :

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{\Delta n}{n_0}$$

et

$$N_c(t) = \frac{\Delta R}{R_0} n_0 e$$

où ΔR et R_0 sont respectivement la variation de résistance à l'instant t et la résistance initiale de l'échantillon, Δn et n_0 la variation de la densité de porteurs libres à l'instant t et la valeur initiale de cette densité, $N_c(t)$ la densité de charges piégées à l'instant t et e l'épaisseur de l'échantillon. Les profils de donneurs qui sont obtenus sont représentés sur les figures 7 et 8.

FIG. 7. — Répartition des niveaux donneurs à partir de la surface calculée en admettant que l'échantillon se comporte comme un monocristal, pour deux couches minces particulières.

FIG. 8. — Répartition des niveaux donneurs à partir de la surface, calculée en admettant que l'échantillon se comporte comme un monocristal, pour deux couches minces particulières.

La première remarque qui peut être faite est que dans tous les cas une forte densité de donneurs existe en surface qui décroît pour tendre vers une constante en volume. Mais on remarque également que la valeur constante calculée vers laquelle tendrait la densité de donneurs en volume est différente d'un facteur pouvant aller jusqu'à 10^4 de la densité moyenne déduite des mesures d'effet Hall. Une telle différence pourrait s'expliquer par l'existence d'une accumulation de porteurs libres dans la partie de l'échantillon voisine du substrat, qui n'est pas atteinte par le calcul ; la vérification expérimentale qui a été effectuée permet de rejeter cette possibilité : en effet deux échantillons, obtenus au cours d'une même évaporation mais d'épaisseurs différentes par suite d'un masquage de l'une des couches, donnent des densités de porteurs peu différentes, prouvant même l'existence d'une région d'appauvrissement au voisinage immédiat du substrat.

Dans le calcul du profil de donneurs, on peut montrer qu'en multipliant par un facteur γ la valeur de la densité de porteurs libres moyenne utilisée, la densité de donneurs déduite est multipliée par un facteur γ^2 , l'extension des profils de donneurs dans la couche étant alors réduite par le facteur γ . Il en résulte que si les valeurs mesurées ne reflètent qu'à un facteur 10 à 100 près les densités réelles de porteurs libres dans les cristallites, les densités de donneurs calculées peuvent être 10^2 à 10^4 fois plus faibles que les densités réelles. A partir du modèle de conductivité dans les couches minces proposé par Volger [8] et Bube [10], il apparaît possible de rendre les mesures compatibles avec le calcul et d'en déduire un ordre de grandeur des paramètres caractéristiques des échantillons. En effet si nous considérons les hauteurs de barrière déduites du modèle de Pétritz et la densité de porteurs libres moyenne mesurée il apparaît que les barrières, qui sont en fait des régions de charge d'espace de part et d'autre de chaque joint de grain, ont des épaisseurs qui doivent être de l'ordre d'une centaine d'Angströms. Comme les cristallites ont des largeurs de l'ordre de

750 Å, la profondeur étant sûrement supérieure, l'axe c étant perpendiculaire au plan du substrat, le rapport β des largeurs des cristallites et des largeurs de barrières est donc de l'ordre de 1. D'autre part, la résistivité de barrière est certainement grande devant celle des cristallites puisque la hauteur de barrière est *a priori*, d'après le modèle de Petritz, de plusieurs dixièmes d'électron-volt. Dans ces conditions, les expressions données par Bube [10] dans le cas général peuvent être simplifiées et dans une première approximation, il apparaît, si α est le rapport ρ_c/ρ_B des résistivités dans le cristallite, ρ_c , et dans la barrière ρ_B : densité de porteurs libres,

$$n_{\text{mesurée}} \simeq n_{\text{réelle}} \alpha \frac{1 + \beta}{\beta^2}$$

mobilité,

$$\mu_{\text{mesurée}} \simeq \mu_{\text{cristallite}} \frac{\alpha}{\beta(1 + \beta)} + \mu_{\text{barrière}} \frac{\beta}{1 + \beta^2}.$$

La mobilité dans les cristallites est de l'ordre des mobilités de Hall mesurées dans les monocristaux, c'est-à-dire de l'ordre de $4 \times 10^2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. La mobilité dans les régions de barrière est certainement plus faible du fait de la présence de pièges aux joints de grains : dans une approximation grossière, nous pouvons la considérer comme du même ordre que la mobilité mesurée. A l'aide de ces valeurs approchées :

$$\beta \simeq 1, \mu_{\text{cristallite}} \simeq 100 \mu_{\text{mesurée}}$$

$$\mu_{\text{barrière}} \simeq \mu_{\text{mesurée}}$$

l'ordre de grandeur du rapport α des résistivités de cristallite et de barrière peut être déduit de l'expression de la mobilité et il vient : $\alpha \simeq 3 \times 10^{-2}$.

Le rapport entre les densités de porteurs libres mesurées et réelles est alors de l'ordre de 10^{-2} . Ce résultat extrêmement approximatif ne peut bien entendu pas être utilisé dans les calculs de profils de donneurs mais il justifie l'écart obtenu entre les densités moyennes de donneurs calculées et mesurées. Numériquement donc, en rendant compatibles les résultats de la cinétique de chimisorption avec les valeurs mesurées directement, il apparaît que pour des échantillons de densité de porteurs libres mesurées de l'ordre de $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, les cristallites contiennent en réalité une densité de donneurs de l'ordre de 2×10^{17} à $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ avec un enrichissement en donneurs au voisinage de la surface pouvant atteindre 10^{19} cm^{-3} .

Si cet écart entre les densités de porteurs libres mesurées et réelles permet de rendre compte d'un certain nombre de courbes de répartitions de donneurs calculées comme cela a été indiqué plus haut (cas des échantillons II, III, XV des Fig. 7 et 8), il n'est pas suffisant pour expliquer certains gros écarts que nous avons rencontrés (cas de l'échantillon XIII, Fig. 8). La correction à apporter serait alors telle que la densité de porteurs réelle serait de l'ordre de 10^{20} . Un autre

phénomène paraît devoir être envisagé, c'est celui-ci que nous considérons dans le paragraphe suivant.

La troisième difficulté énoncée au début de cette discussion se manifeste également sur les cinétiques de chimisorption mesurées. En effet, pour les cinétiques de type II (Fig. 5), on retrouve un comportement similaire à celui qui a été observé en première cinétique sur des monocristaux irradiés par des électrons [7] : dans ce dernier cas, l'existence du « meplat » en coordonnées semi-logarithmiques a été attribuée à une région isolante, due aux interstitiels de soufre créés par irradiation, située à quelques centaines d'Angströms de la surface. Pour les couches minces, une explication semblable est tout à fait justifiée par l'existence des barrières de potentiel qui constituent également des régions isolantes voisines de la surface. Dans ces conditions, la cinétique de chimisorption n'est plus régie par la vitesse de piégeage des électrons en surface mais par le courant d'électrons provenant des cristallites de volume et franchissant les barrières de potentiel aux joints de grains vers la surface. Si la cinétique de chimisorption est régie par ce processus, la méthode de calcul du profil de donneurs n'est plus applicable. Il est donc nécessaire de considérer l'évaluation des profils de donneurs avec beaucoup de soins dans le cas des couches minces polycristallines car il y a tout lieu de penser que, si les cristallites ont des dimensions de l'ordre de 750 Å parallèlement à la surface, la troisième dimension, perpendiculaire à la surface, est au moins de cet ordre. À partir de la surface par conséquent, la première barrière de potentiel doit se trouver à une distance comprise entre 0 et 1 000 Å environ. Les cinétiques de chimisorption ne se comportent donc comme pour un monocristal dans un cristallite donné que si la région de charge d'espace en surface n'atteint pas la barrière de potentiel au premier joint de grain c'est-à-dire pour des distances au maximum de l'ordre de 500 Å en moyenne. La cinétique de chimisorption se décompose donc en deux parties successives après l'introduction d'oxygène : aux premiers instants de la chimisorption le piégeage correspond aux électrons des cristallites de surface et la cinétique permet de déduire un profil de donneurs approchés qui ne peut être valable que pour une distance de quelques centaines d'Angströms à partir de la surface. Ensuite, après une période de transition qui correspond à l'épuisement des cristallites les plus épais, une cinétique régie par le transfert des électrons à travers les barrières de potentiel devient prépondérante. Les courbes expérimentales de type I (Fig. 4) doivent donc n'être analysées qu'avec précautions car les deux processus sont très mélangés et aucune transition de l'un à l'autre n'apparaît nettement. Les courbes expérimentales de type II (Fig. 5) au contraire présentent une transition d'un processus à l'autre beaucoup plus nette, probablement dû à des hauteurs de barrières aux joints de grains plus élevées.

Il est possible, dans un modèle simple, d'évaluer la hauteur des barrières de potentiel aux joints de grains

à partir de la partie des cinétiques de chimisorption régie par le transfert des électrons à travers ces barrières. En effet, lorsque ce processus entre en jeu, la région de charge d'espace en surface ne peut présenter un fort appauvrissement et c'est pratiquement la barrière de potentiel au joint de grain qui impose la répartition de potentiel dans le cristallite. Il est alors possible d'évaluer le courant d'électrons vers la surface en fonction de la hauteur de barrière V_B . À partir de l'expression de la densité de courant calculée en appendice, on peut déterminer la hauteur de la barrière de potentiel V_B au joint de grain à partir de la pente de la portion linéaire de la cinétique de chimisorption $N_c(t)$, si ΔN_c et l'accroissement de charge chimisorbée pendant l'intervalle de temps Δt :

$$V_B = \frac{1}{2} \frac{KT}{q} \text{Log} \frac{Dn_0(\Delta t/\Delta N_c)}{2 l_B \left[\frac{\pi KT}{2 q V_B} \right]^{1/2} \text{erf} \left[\left(\frac{q V_B}{KT} \right)^{1/2} \right] + l_A}$$

l_A et l_B sont définis en appendice.

Une application numérique (cf. appendice) faite à partir des données de l'échantillon XVII-1 conduit à : $V_B \simeq 0,4$ volt.

Cette valeur est compatible avec les valeurs de V_B déterminées par les mesures de mobilité en fonction de la température (100-450 mV). Ce calcul permet de penser que l'allure des cinétiques du type II est bien dû à l'existence des barrières de potentiel de joints de grains. Le calcul de la répartition des donneurs ne peut donc se faire que pour la première partie des cinétiques, avant l'apparition du pseudo palier de saturation. Il montre une concentration plus forte au voisinage de la surface qu'en volume. La validité des profils (Fig. 7 et 8) présentés est limitée à une centaine d'Angströms à partir de la surface.

Conclusion. — Si l'oxygène se comporte à la surface des couches minces de CdS en centre accepteur, comme dans le cas du CdS monocristallin, son action présente cependant des particularités importantes, tant cinétiques qu'à l'état d'équilibre, liées à la structure polycristalline des échantillons.

Comme pour les propriétés de volume, les propriétés électriques de surface ne peuvent être expliquées quantitativement sans faire intervenir un modèle de barrière de potentiel au joint de grain. En particulier, la cinétique de variation de conductivité sous l'action de l'oxygène est affectée par la présence de ces barrières de potentiel : une évaluation quantitative de cette cinétique de chimisorption dans un modèle simple de barrière parabolique permet de déduire des cinétiques mesurées une hauteur de barrières de quelques dixièmes d'électron-volt compatible avec les modèles de conductivité de volume des couches minces proposés par d'autres auteurs, compte tenu des approximations faites.

De plus, l'analyse de la phase initiale de la cinétique de chimisorption de l'oxygène met en évidence l'existence

d'un gradient de niveaux donneurs au voisinage de la surface. Ceci montre l'existence d'une couche perturbée de l'ordre d'une centaine d'Angströms qui n'est pas liée à un traitement thermique sous vide. Cependant, les évaluations quantitatives qui ont été données doivent être considérées avec précaution, compte tenu d'une part de la perturbation de la cinétique due à la présence des joints de grains, et d'autre part de la présence possible de pièges de volume modifiant la variation de potentiel de surface pour une variation de charge superficielle mesurée donnée : la présence de pièges dans la région de charge d'espace en surface a pour conséquence une variation de charge superficielle mesurée inférieure à sa variation effective.

Les variations de mobilité mesurées montrent une diminution de la mobilité électronique sous l'effet de l'oxygène ; comme les effets de surface ne pourraient conduire qu'à un accroissement de mobilité moyenne, il apparaît que l'oxygène, soit par diffusion le long des joints de grains, soit par chimisorption préférentielle sur ces joints de grains, exerce une influence sur les barrières de potentiel entre cristallites. Cet effet est cependant bien moindre que sur les couches minces de CdS obtenues par d'autres méthodes.

Appendice. — Pour effectuer le calcul du courant d'électrons à travers la barrière de potentiel vers la surface, nous supposons que le potentiel reste pratiquement constant dans la région du cristallite voisine de la surface et parabolique dans la barrière de joint de grain. En régime stationnaire, le courant est constant dans le cristallite, c'est-à-dire, si J est la densité de courant :

$$\frac{dJ}{dx} = 0. \quad (1)$$

L'axe des abscisses est dirigé perpendiculairement à la surface vers le volume de l'échantillon ; l'origine est placée à la limite de la région I sans champ électrique, d'épaisseur l_A et de la région II de barrière, d'épaisseur l_B . Si E est le champ électrique, μ la mobilité

et D la constante de diffusion des porteurs libres dont n est la densité, la densité du courant J s'écrit :

$$J = \mu q n E + q D \frac{dn}{dx}.$$

En dérivant cette équation par rapport à x et en tenant compte de [1], il vient :

$$\frac{d^2 n}{dx^2} + \frac{\mu}{D} \frac{d(nE)}{dx} = 0. \quad (2)$$

Nous négligeons l'influence des porteurs libres sur le champ électrique qui est pris nul dans la région I et linéaire dans la région II :

Région I :

$$E = 0 \quad V = 0$$

Région II :

$$E = -Ax \quad V = \frac{A}{2} x^2.$$

La hauteur de barrière V_B est ainsi :

$$V_B = \frac{Al_B^2}{2}.$$

Dans la région I, l'équation [2] se réduit à :

$$\frac{d^2 n}{dx^2} = 0$$

dont la solution est simplement :

$$n_I = ax + b.$$

Dans la région II, l'équation [2] s'écrit :

$$\frac{d^2 n}{dx^2} - \frac{\mu A}{D} x \frac{dn}{dx} - \frac{\mu A}{D} n = 0.$$

Une solution particulière de cette équation étant

$$n = \exp\left(\frac{\alpha}{2} x^2\right) \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{\mu A}{D} \quad (3)$$

la solution générale s'écrit :

$$n_{II} = \left[2c \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{\alpha}{2}} x\right) + d \right] \exp\left(\frac{\alpha}{2} x^2\right).$$

La fonction $\operatorname{erf} u$ étant définie par :

$$\operatorname{erf} u = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^u e^{-x^2} dx.$$

Les différentes constantes d'intégration sont déterminées par les conditions aux limites :

A la surface, la densité d'électrons libres s'annule : $n(-l_A) = 0$.

Au joint de grain, la densité d'électrons libres est

Fig. 9. — Répartition simplifiée du potentiel dans un cristallite perpendiculairement à la surface de l'échantillon.

imposée par le cristallite suivant, compte tenu de la hauteur de barrière :

$$n(l_B) = n_0 \exp\left(-\frac{qV_B}{kT}\right).$$

La continuité doit être assurée à la limite des deux régions :

$$n_I(0) = n_{II}(0)$$

$$\left(\frac{dn_I}{dx}\right)_{x=0} = \left(\frac{dn_{II}}{dx}\right)_{x=0}$$

Les expressions des densités de porteurs libres dans les deux régions sont alors :

$$n_I = \frac{n_0 e^{-qV_B/kT} e^{-\alpha/2(l_B^2)}}{2 \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \operatorname{erf}\left[\sqrt{\frac{\alpha}{2}} l_B\right] + l_A} (x + l_A)$$

$$n_{II} = \frac{n_0 e^{-qV_B/kT} e^{-\alpha/2(l_B^2)}}{2 \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \operatorname{erf}\left[\sqrt{\frac{\alpha}{2}} l_B\right] + l_A} \times$$

$$\times \left[2 \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{\alpha}{2}} x\right) + l_A\right] e^{\alpha/2(x^2)}.$$

On en déduit à l'aide des équations initiales la densité de courant vers la surface dans le cristallite :

$$J = qDn_0 \frac{\exp\left(-\frac{2qV_B}{kT}\right)}{2 \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{\alpha}{2}} l_B\right) + l_A}. \quad (4)$$

Le courant arrivant en surface se déduit immédiatement des cinétiques de chimisorption :

$$J = q \frac{\Delta N_c}{\Delta t}.$$

La hauteur de barrière s'écrit alors :

$$V_B = \frac{1}{2} \frac{kT}{q} \operatorname{Log} \frac{Dn_0(\Delta t/\Delta N_c)}{2 \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{\alpha}{2}} l_B\right) + l_A}. \quad (5)$$

Les valeurs numériques suivantes sont utilisées à partir des données expérimentales. Une variation typique linéaire de la charge de surface a lieu pendant 160 s pour l'échantillon XVII-1. La valeur du coefficient de diffusion utilisé correspond à une mobilité estimée de $40 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ dans les cristallites.

$$\begin{aligned} D &= 40 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \\ n_0 &= 3,3 \times 10^{22} \text{ m}^{-3} \\ l_c &= l_A + l_B = 10^{-7} \text{ m} \\ \Delta N_c &= 1,5 \times 10^{14} \text{ m}^{-2} \end{aligned}$$

$$\Delta t = 160 \text{ s}.$$

Ceci donne $V_B \simeq 0,4 \text{ volt}$.

Bibliographie

- [1] BUBE (R. H.), *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1409.
- [2] HAAS (H. J.), FOX (D. C.), KATZ (M. J.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1965, **26**, 1779.
- [3] MARK (P.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1965, **26**, 1767.
- [4] WEBER (E. H.), *Phys. Stat. Sol.*, 1968, **28**, 649.
- [5] SÉBENNE (C.), BALKANSKI (M.), *Surf. Scienc.*, 1964, **1**, 22.
- [6] SÉBENNE (C.), BALKANSKI (M.), *Surf. Scien.*, 1966, **5**, 434.
- [7] SÉBENNE (C.), BALKANSKI (M.), *Surf. Science*, 1966, **5**, 410.
- [8] VOLGER (J.), *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 1023.
- [9] PETRITZ (R. L.), *Phys. Rev.*, 1956, **104**, 1508.
- [10] BUBE (R. H.), *Appl. Phys. Letters*, 1968, **13**, 136.
- [11] MANY (A.), GOLDSTEIN (Y.), GROVER (N. B.), *Semiconductor Surfaces*, North Holland Publishing Co.
- [12] THOMAS (P. A.), SÉBENNE (C.), *Le Vide*, 1969, **139**, 37.
- [13] PINCHAUX (R.), SÉBENNE (C.), BALKANSKI (M.), *Proceedings 4th International Material Symposium* (Wiley and sons, New York, 1969).
- [14] MICHELETTI (F. B.), MARK (P.), *Appl. Phys. Letters*, 1967, **10**, 136.