Les titanates de baryum dopés ont-ils des propriétés semiconductrices ?

G. Godefroy, P. Jullien, L. Cai

► To cite this version:

G. Godefroy, P. Jullien, L. Cai. Les titanates de baryum dopés ont-ils des propriétés semiconductrices ?. *Revue de Physique Appliquée*, 1975, 10 (6), pp.399-402. 10.1051/rphysap:01975001006039900 . jpa-00243935

HAL Id: jpa-00243935

<https://hal.science/jpa-00243935>

Submitted on 1 Jan 1975

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.

LES TITANATES DE BARYUM DOPÉS ONT-ILS DES PROPRIÉTÉS SEMICONDUCTRICES ?

G. GODEFROY, P. JULLIEN et L. CAI

Laboratoire de Diélectriques et Ferroélectriques, Dijon, France

Résumé. — On montre qu'un modèle à 2 niveaux d'impuretés, dans le titanate de baryum dopé au fer, au cobalt ou au cuivre, considéré comme un semi-conducteur à large bande interdite, permet d'expliquer qualitativement les courants et les photocourants observés. Les valeurs numériques des paramètres ne semblent pas être satisfaisantes.

Abstract. — A model with two impurity levels explains currents and photocurrents in Fe, Co, or Cu doped barium titanate, a large gap semiconductor.

1. Introduction. — Les titanates de baryum dopés au fer, au cobalt ou au cuivre peuvent être considérés comme des semiconducteurs à large bande interdite lorsqu'on se propose d'expliquer leur conductivité et leur photoconductivité. Il n'est cependant pas possible de linéariser les équations de bilan détaillé comme le font Bube [1], Rose [2] ou Ryvkin [3] car les photocourants ne sont jamais négligeables par rapport aux courants dans le noir, ils peuvent être jusqu'à 100 fois plus grands que les courants d'obscurité. Un modèle à deux niveaux d'impuretés peut être résolu en régime statique et traité numériquement en régime dynamique : on a donné au niveau profond le rôle de piège et au niveau proche de la bande de conduction, le rôle de donneur. La comparaison avec les résultats expérimentaux montre que le modèle proposé, s'il explique bien qualitativement la plupart des résultats, ne donne pas toujours des ordres de grandeurs corrects pour les paramètres introduits.

2. Le modèle à 2 niveaux. — Ce modèle a déjà été décrit dans [4] ; on rappelle les notations.

E_C énergie du bas de la bande de conduction de densité équivalente N_C .

E_V énergie du haut de la bande de valence de densité équivalente N_V .

E_{M_1} énergie d'un niveau donneur photoexcitable de concentration M_1 .

E_{M_2} énergie d'un niveau de piège photoexcitable de concentration M_2 .

2.1 DANS L'OBSCURITÉ, on trouve alors la densité de porteurs, en régime statique :

$$n_0 = \sqrt{M_1 N_C} \exp - \frac{E_C - E_{M_1}}{2 kT}.$$

2.2 SOUS ÉCLAIREMENT, AVEC DES PHOTONS D'ÉNERGIE $h\nu < h\nu_D$ tels que

$$h\nu_D = E_C - E_{M_2},$$

seul le premier niveau est photoexcité ; on caractérise ce niveau par les paramètres F_1 et B_1 : F_1 est la densité d'électrons excités par seconde optiquement à partir du niveau E_{M_1} , B_1 est la probabilité de recombinaison des électrons excités avec les impuretés de type E_{M_1} , la densité de porteurs n_i en régime statique est :

$$n_i = \sqrt{n_0^2 + \frac{F_1}{B_1}}.$$

Or, la vitesse de génération des porteurs est proportionnelle au coefficient d'absorption α et au nombre de photons arrivant sur l'unité de surface d'échantillon dans l'unité de temps :

$$F_1 = \eta_1 \frac{\alpha \varphi}{h\nu}$$

φ : puissance lumineuse par unité de surface.

η_1 : rendement quantique ou rapport du nombre d'électrons créés au nombre de photons absorbés par le niveau 1.

Pour de faibles puissances, on peut écrire approximativement :

$$n_i \sim n_0 \left(1 + \frac{\eta_1 \alpha \varphi}{2 n_0^2 h\nu B_1} \right).$$

Les régimes transitoires s'explicitent ; la densité de porteurs n s'écrit en fonction du temps : en début d'éclairement :

$$n = n_i \operatorname{th} \frac{1}{2} \left(\frac{t}{\tau} + \gamma \right)$$

où

$$\tau = \frac{1}{2 B n_i}$$

et

$$\gamma = \text{Log} \frac{n_i + n_0}{n_i - n_0}$$

en début d'obscurité :

$$n = \frac{n_0}{\text{th} \frac{1}{2} \left(\frac{t}{\tau'} + \gamma \right)}$$

où

$$\tau' = \frac{1}{2 B n_0}.$$

2.3 SOUS ÉCLAIREMENT AVEC DES PHOTONS D'ÉNERGIE $h\nu > h\nu_D$, le deuxième niveau est photoexcité ; il est caractérisé par les paramètres F_2 et B_2 .

Le régime permanent donne une densité de porteurs n'_i sous éclaircissement :

$$n'_i = \sqrt{n_0^2 + \frac{F_1}{B_1} + \frac{F_2}{B_2}}.$$

Le flux lumineux φ est alors lié aux paramètres F_1 et F_2 par la relation :

$$F_1 + F_2 = \frac{\alpha \varphi}{h\nu} \frac{\eta_1 M_1 + \eta_2 M_2}{M_1 + M_2}$$

si on fait l'hypothèse d'une probabilité d'absorption des photons par les impuretés 1 et 2 proportionnelles aux concentrations M_1 et M_2 de ces impuretés.

Sous faible éclaircissement, on a approximativement :

$$n'_i \sim n_0 \left[1 + \frac{\alpha \varphi}{2 n_0^2 h\nu (M_1 + M_2)} \left(\frac{\eta_1 M_1}{B_1} + \frac{\eta_2 M_2}{B_2} \right) \right].$$

L'étude du régime transitoire ne peut se faire que numériquement ; néanmoins on peut donner les lois approchées suivantes :

— en début de régime transitoire,

$$\left| \frac{dn}{dt} \right|_{t=0} \simeq F_1 + F_2$$

— en fin de régime transitoire, les courbes calculées numériquement deviennent asymptotes aux courbes représentant les lois

● sous illumination :

$$\text{Log} \frac{n_i + n}{n_i - n} = 2 B n'_i t + \text{Cte}$$

● après illumination :

$$\text{Log} \frac{n_0 + n}{n_0 - n} = 2 B n_0 t + \text{Cte}$$

où B est approximativement la plus petite des 2 valeurs B_1 et B_2 .

3. Les résultats de conductivité et de photoconductivité pour les titanates dopés. — 3.1 RÉGIME STATIQUE.

— Les résultats, en régime statique, pour les titanates dopés au fer et au cobalt ont été donnés dans [4].

Dans le cas des cristaux dopés au cuivre, les variations de la conductivité et de la photoconductivité avec la température suivent une loi exponentielle :

$$\sigma = \sigma_0 \exp - \frac{W}{kT}$$

comme les cristaux dopés au fer ou au cobalt.

La figure 1 montre les différentes valeurs trouvées pour W en phase ferroélectrique ou paraélectrique, dans le noir ou sous éclaircissement par une lampe à vapeur de mercure ; on constate que l'énergie d'activation sous éclaircissement est plus faible que celle dans le noir, comme on peut le prévoir à partir de la valeur de n'_i en remplaçant n_0 par sa valeur.

FIG. 1. — Variation de l'énergie d'activation avec le pourcentage en cuivre. W_F = dans le noir, phase ferroélectrique. W'_F = éclaircissement, phase ferroélectrique. W_P = dans le noir, phase paraélectrique. W'_P = éclaircissement, phase paraélectrique.

La valeur de l'énergie d'activation est de l'ordre de 0,7 eV ; ceci fixe la profondeur du niveau donneur à 1,4 eV. On remarque un maximum de W pour une concentration de 0,05 % at en Cu : ceci avait été observé pour le cobalt et relié au changement de mécanisme de compensation du dopant : les premiers

résultats de dosage dans les cristaux dopés au cuivre semblent confirmer ce phénomène.

La figure 2 montre la variation de σ_0 avec la concentration ; la figure 3 précise le rapport du courant sous éclaircissement au courant dans le noir pour différentes concentrations ; cette photosensitivité est plus grande pour les matériaux peu dopés et varie avec la température.

FIG. 2. — Terme préexponentiel de la conductivité en fonction de la concentration en cuivre. σ_{0F} = dans le noir, phase ferroélectrique. σ_{0F}' = éclaircissement, phase ferroélectrique. σ_{0P} = dans le noir, phase paraélectrique. σ_{0P}' = éclaircissement, phase paraélectrique.

L'étude des photocourants sous éclaircissement laser d'intensité constante avec des longueurs d'onde variables montre sur la figure 4 que la variation de courant avec le coefficient d'absorption est formée de 2 portions de droite avec une discontinuité de pente pour $\lambda = 518 \text{ nm}$ soit une énergie $h\nu_D = 2,4 \text{ eV}$; on peut ainsi fixer la position du niveau de piège à 2,4 et au-dessous de la bande de conduction dans le cas des cristaux dopés au cobalt.

Par contre, les cristaux dopés au cuivre montrent 2 discontinuités λ_1 et λ_2 , qui peuvent correspondre à deux niveaux de piège distincts.

3.2 RÉGIME TRANSITOIRE. — Les premières mesures en régime transitoire ont été faites pour des cristaux dopés au cobalt : la figure 5 montre la croissance des courants et la figure 6 leur décroissance.

Des courbes de décroissance, en fin de régime, l'étude théorique montre qu'on peut déduire la plus

FIG. 3. — Photosensitivité des cristaux dopés au cuivre.

FIG. 4. — Variation du photocourant avec absorption (cristaux dopés au cobalt).

petite valeur de B . Si on admet une mobilité de porteurs $\mu \sim 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, comme dans les cristaux réduits [5], on trouve, pour toutes les longueurs d'onde :

$$B \sim 1,5 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$$

cette valeur semble vraiment faible, car elle donnerait une valeur de section de capture de l'ordre de 10^{-22} m^2 , beaucoup trop petite.

Les pentes à l'origine des 2 régimes transitoires, β_e en début d'éclaircissement, β_0 en début d'obscurité après éclaircissement sont :

λ en Å	4 567	4 880	5 145	5 305	5 682
β_e (As ⁻¹)	$1,0 \times 10^{-10}$	$5,3 \times 10^{-11}$	$1,8 \times 10^{-11}$	$8,0 \times 10^{-12}$	$1,2 \times 10^{-12}$
β_0 (As ⁻¹)	$1,4 \times 10^{-10}$	$5,0 \times 10^{-11}$	$1,8 \times 10^{-11}$	$9,1 \times 10^{-12}$	$1,3 \times 10^{-12}$

FIG. 5. — Régime transitoire sous éclaircissement (échelles logarithmiques) : cristaux au cobalt.

FIG. 6. — Régime transitoire après éclaircissement (échelles logarithmiques) : cristaux au cobalt.

Compte tenu de la précision avec laquelle nous déterminons la valeur de ces pentes, nous pouvons admettre que pour chaque longueur d'onde du rayon-

nement incident les pentes à l'origine des deux régimes transitoires sont les mêmes.

L'étude théorique montre que ces pentes représentent la valeur de la quantité $F_1 + F_2$. Avec la valeur choisie pour la mobilité, on trouve :

$$F_1 + F_2 \sim 10^{19} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ pour } \lambda = 5145 \text{ Å}.$$

Cette valeur est supérieure à celle utilisée dans les résolutions numériques. De plus, on n'arrive pas à montrer que les variations de $F_1 + F_2$ avec λ sont liées à celles du coefficient d'absorption.

4. Discussion. — Le modèle proposé, dérivé de celui utilisé par les semiconducteurs, rend compte de l'existence de l'énergie d'activation W , telle que

$$W = \frac{E_C - E_M}{2},$$

et de sa diminution sous éclaircissement, de la variation linéaire du photocourant avec le coefficient d'absorption avec une discontinuité de pente pour γ_D telle que $h\nu_D = E_C - E_{M2}$. Il permet d'expliquer l'allure des régimes transitoires.

Cependant certaines valeurs numériques sont surprenantes : celle du maximum de l'énergie d'activation, celles de B_1 et de $F_1 + F_2$. De plus le comportement du régime transitoire sous éclaircissement est curieux : présence d'un faible maximum avant l'attente du régime stationnaire.

Il en résulte que l'on peut mettre en doute le comportement du titanate de baryum, comme un semiconducteur à large bande interdite. Des études complémentaires sont entreprises actuellement pour essayer de comprendre dans quelle mesure il serait souhaitable de tenir compte des phénomènes d'injection par les électrodes, des mouvements d'ions sous champ électrique, des effets photoferroélectriques, d'un mécanisme de conduction par polarons comme le suggèrent Reik et Heese [6] ou Berglund et Baer [7].

Bibliographie

- [1] BUBE, R. H., *Photoconductivity of solids* (John Wiley and Sons, New York, London) 1966.
- [2] ROSE, A., traduit par SCHOTT : *photoconduction, modèles et problèmes annexes* (Dunod) 1966.
- [3] RYVKIN, S. M., *Photoelectric effects in semi-conductors* (Consultant Bureau, New York) 1964.
- [4] GODEFROY, G., COCHET, C., CAI, L., JULLIEN, P., *J. Physique* **36** (1975) 137.
- [5] KAWABE, K. et INUSHI, Y., *Japan J. Appl. Phys.* **2** (1963) 590.
- [6] REIK, H. et HEESE, D., *Phys. Stat. Sol.* **24** (1967) 281.
- [7] BERGLUND, C. and BAER, W., *Phys. Rev.* **157** 2 (1967) 358.