

Etude des Multicouches Zn/Te/Zn... Déposées par Pulvérisation Cathodique Radiofréquence

H. Bellakhder , A. Outzourhit et E.L. Ameziane

Laboratoire de Physique des Solides et des Couches Minces,
Faculté des Sciences Semlalia, B.P. 2390, Marrakech, Maroc

(Accepté le 19.09.99)

Résumé - Les structures étudiées sont formées d'une alternance de couches de zinc (Zn) et de Tellure (Te) déposées par Pulvérisation Cathodique radiofréquence (PCRF). Les spectres de diffraction des rayons X rasants (GIXD) ont révélé la formation du ZnTe et l'existence du zinc libre pour les échantillons bruts. La présence du tellure libre n'est pas confirmé pour ces échantillons ceci est du à l'état amorphe des couches de tellure. Des mesures similaires sur des échantillons recuits à 300 °C pendant 2 heures montrent une amélioration de la cristallinité du ZnTe accompagnée par l'apparition d'oxydes en surface quand le temps du recuit est 8 heures. L'analyse par microsonde électronique montre que les couches de ZnTe obtenues sont stoechiométriques, elles deviennent légèrement déficitaires en tellure quand le temps de recuit est de 8 heures. Les mesures de la résistivité électrique montrent que la conductivité est analysée en termes de conduction par saut (Variable Range Hopping, modèle de Mott) pour les basses températures. Les mesures de transmittance de l'ultraviolet au proche infrarouge montrent une absorption de type métallique pour les structures brutes, celles recuites à 300 °C présentent un bord d'absorption avec une énergie de la bande interdite de 2.26 eV.

Abstract - The investigated structures are formed of alternated layers of Zinc (Zn) and of Tellurium (Te) deposited by Radiofrequency Cathodic Pulverization (RFCP). For as grown samples, grazing X-Ray diffraction spectra have revealed the formation of ZnTe and the existence of free zinc. The presence of free tellurium is not confirmed for these samples. This is due to the amorphous state of tellurium layers. Similar measurements on samples annealed at 300 °C for 2 hours have shown an improvement of the ZnTe crystallinity. with surface oxide appearing when the annealing time is 8 hours. Analysis by electronic microsonde shows that the obtained ZnTe layers are stoichiometric. They become slightly deficient in Te when the annealing time reaches 8 hours. Electrical resistivity measurements show that conductivity could be analyzed in term of variable range hopping model (Mott's model) at low temperature. Ultraviolet to near infrared measurements show a metallic type absorption for the as-grown structures. The structures annealed at 300 °C present an absorption edge with a forbidden zone energy of 2.26 eV.

Mots clés: Pulvérisation cathodique radiofréquence (PCRF) - Diffraction des rayons X rasants (GIXD) - ZnTe - Recuit - Analyse par microsonde électronique - Transmittance - Résistivité électrique.

1. INTRODUCTION

Les composés binaires et ternaires à base des II-VI, présentent des caractéristiques très importantes leur permettant d'être des candidats concurrentiels du silicium pour la conversion photovoltaïque et l'optoélectronique dans le visible. Ils forment une classe de matériaux dont le gap varie de 3.84 eV (ZnS) à 1.44 eV (CdTe) à la température ambiante. Leurs attraits résident dans leurs forts coefficients d'absorption ainsi que leurs faibles coûts de production.

L'utilisation de ces matériaux en couches minces dans les composants à semi-conducteurs nécessite la maîtrise des paramètres de dépôt car les propriétés structurales, optiques et électriques dépendent fortement de la méthode de fabrication.

Le tellure de zinc qui est naturellement de type p est l'un des semi-conducteurs II-VI le moins étudié. Les études menées concernent plus les ternaires HgZnTe et ZnMnTe pour leurs applications dans l'optique infrarouge mais depuis l'apparition des nouvelles méthodes de croissance des couches minces, le tellure de zinc attire de plus en plus les chercheurs pour ses applications multiples. [1-3]

Dans ce travail, nous présentons les résultats des études faites sur des couches de tellure et de zinc déposées alternativement par pulvérisation cathodique radiofréquence. La technique de déposition est la pulvérisation cathodique radio fréquence. C'est une méthode simple et peu coûteuse par rapport aux autres techniques de croissance et offre plusieurs avantages dont celui de pouvoir déposer un grand nombre de matériaux, sans tenir compte des points de fusion et des pression vapeur des éléments.

2. METHODE DE PREPARATION

Brièvement, des multicouches de zinc (300 Å) et de tellure (150 Å) sont déposées alternativement par pulvérisation cathodique radiofréquence sur des substrats de verre sans chauffage intentionnel ni rupture du vide, à des pressions d'Argon de 10^{-2} mbar. Les structures ainsi obtenues sont traitées thermiquement sous vide (10^{-5} mbar) à 300 °C pour des durées variables. Pour mesurer l'épaisseur des couches, nous avons utilisé la technique de microscopie interférentielle.

Les échantillons sont caractérisés par diffraction des rayons X en incidences rasantes en utilisant la raie $\text{CuK}\alpha$ pour différents angles d'incidence (0.3°; 0.5° et 1°). Les mesures optiques sont faites à l'aide du spectrophotomètre Shimadzu 3101PC, en incidence normale dans le domaine spectral entre 320 nm et 3200 nm.

La méthode de Van der Pauw [4] est utilisée pour effectuer des mesures simultanées de résistivité et d'effet Hall sur des couches recuites à 300 °C pendant 8 heures, et en utilisant des contacts d'argent évaporé dont l'ohmicité a été vérifiée auparavant dans la gamme de température comprise entre 20 K et 300 K. Des fils d'or étaient fixés sur ces contacts par la laque d'argent.

La résistivité des couches étant trop élevée, il n'était donc pas possible de mesurer les tensions de Hall. La cause pourrait être la forte densité de défauts présents dans les structures.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 Etude structurale

Les spectres de diffraction des structures brutes (Fig. 1-a), montrent la présence de pics caractéristiques du ZnTe polycristallin dans sa phase cubique, ainsi que des pics du Zn libre. Les pics correspondants au Te ne sont pas observés, soit il a complètement réagit avec le zinc soit il est amorphe vu l'épaisseur des couches du tellure. La taille des cristallites calculée à partir de la largeur à mi-hauteur du maximum (FWMH) des pics est de l'ordre de 6 nm, résultat comparable à celui de Pal [5].

La figure 1-b montre que la cristallinité du ZnTe formé s'améliore, quand la structure subit un traitement thermique à 300 °C durant 2 heures, l'intensité des pics augmente et la taille des cristallites passe à 11 nm.

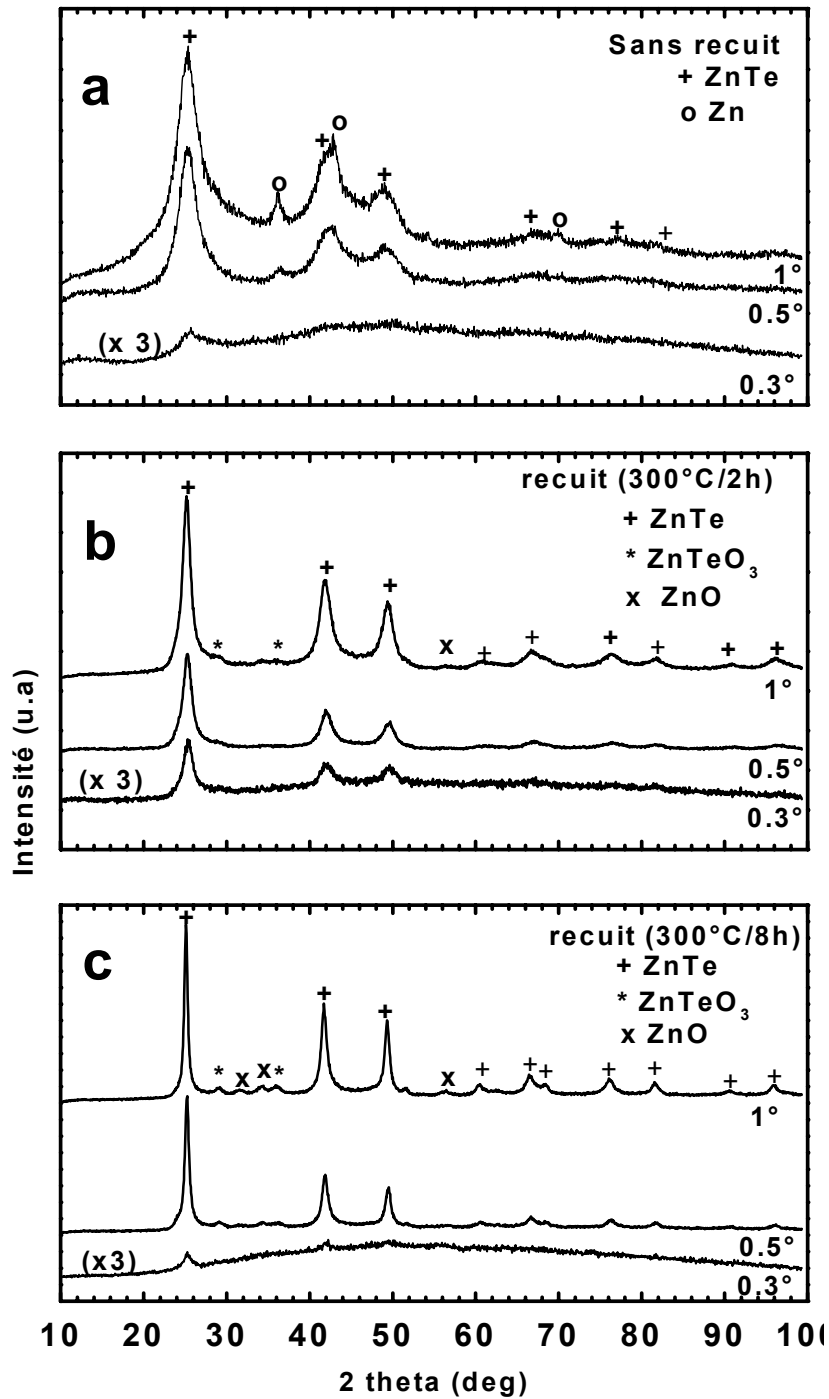


Fig. 1: Spectres de diffraction X en incidence rasante des multicouches Zn/Te/Zn..., pour différents angles d'incidence : 0.3° , 0.5° et 1° .

- (a) sans recuit
- (b) recuit à 300°C pour 2 h
- (c) recuit à 300°C pour 8 h

Lorsque l'angle d'incidence augmente, aucune phase secondaire n'est observée ce qui suggère une excellente homogénéité à travers la couche, on note également la disparition du zinc libre.

Lorsque le recuit se fait à 300°C pendant 8 heures, la couche du ZnTe reste homogène et cristallise d'avantage, la taille des grains atteint 26 nm. Cependant on observe l'apparition

des oxydes ZnTeO_3 et ZnO attribués à la présence de l'oxygène résiduel dans l'enceinte vide où a lieu le recuit.

Tableau 1: Taille des grains des structures étudiées

	Structure brute	Structure recuite 300 °C / 2 h	Structure recuite 300 °C / 8 h
Taille des grains (Å)	60	110	260

L'analyse de la composition des couches par la microsonde électronique en mode EDX montre que les couches du ZnTe obtenues sont stœchiométriques (Tableau 2), conformément à la présence de composés oxygénés, elles deviennent légèrement déficitaires en tellure quand le recuit se fait à 300°C pendant 8 heures.

Tableau 2: Résultats de l'analyse de la composition des couches par la microsonde électronique

Élément	Couches brutes	Couches recuites 300 °C / 2 h	Couches recuites 300 °C / 8 h
	Atomes %	Atomes %	Atomes %
Zn	49,73	54,9	58
Te	50,27	45,07	41
Total	100	100	99

3.2 Résultats électriques

La variation de la conductivité en fonction de la température est reportée sur la figure 2-a pour des couches recuites à 300 °C pendant 8 heures.

Pour des températures inférieures à 100 K, la conductivité varie lentement. Rappelons que les deux mécanismes importants qui gouvernent la conduction dans les matériaux polycristallins sont celui de Seto pour les hautes températures et celui de Mott pour les basses.

D'après Seto [6], le processus de conduction est dû à l'émission thermoionique des porteurs à travers les joints de grains, la conductivité est donnée par:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (1)$$

où E_a est l'énergie d'activation.

La figure 2-b représente la courbe $\text{Ln}(\sigma)$ en fonction de $1/T$, pour des températures supérieures à 120 K. Cette courbe présente une partie linéaire dont la pente permet la détermination de l'énergie d'activation E_a , elle est de l'ordre de 0.16 meV; cette valeur étant trop faible, nous pouvons dire que dans cette gamme de températures, ce modèle n'est pas applicable. Il faudrait monter en température (au dessus de 300 K) pour pouvoir observer la conductivité activée thermiquement.

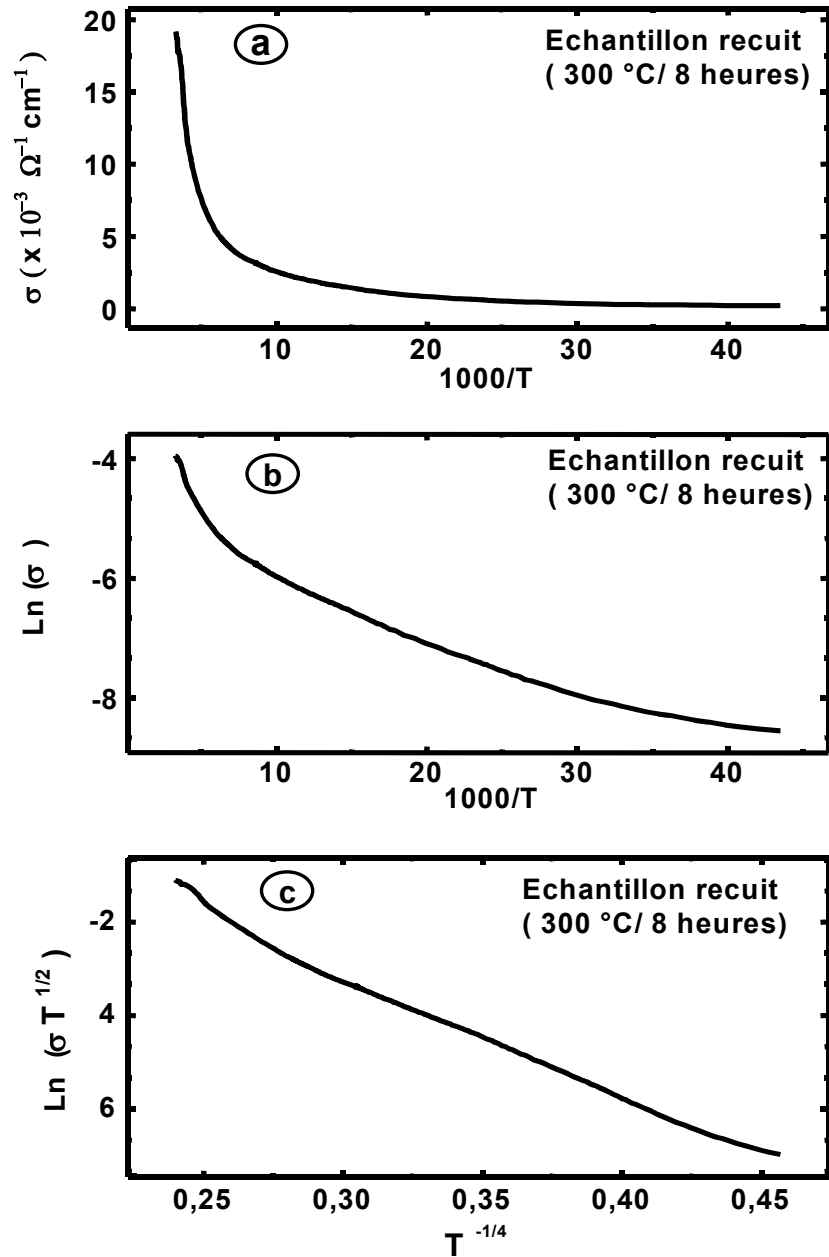


Fig. 2: La conductivité σ en fonction de la température pour les structures recuites à 300 °C pour 8 h

Pour Mott [7], la conduction résulte des sauts (hopping) des porteurs de charge, entre états localisés au voisinage du niveau de Fermi, le mécanisme de conduction par saut existe dans les matériaux amorphes et polycristallins, dans ce cas la conductivité s'écrit [7]:

$$\sigma = \sigma_0 T^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (2)$$

où T est la température, σ_0 et T_0 sont des paramètres qui dépendent des propriétés du matériau.

Sur la figure 2-c, nous avons reporté $\text{Ln}(\sigma T^{1/2})$ en fonction de $T^{-1/4}$. Aux températures basses ($T < 120 \text{ K}$), la courbe obtenue vérifie bien le modèle de Mott et la valeur de la pente permet d'évaluer la température T_0 qui caractérise le niveau du désordre qui affecte la

structure considérée. Les valeurs typiques de T_0 pour les matériaux amorphes sont de l'ordre de 10^7 K [8]. La connaissance de T_0 et σ_0 , permet de déterminer la densité d'état des défauts au voisinage du niveau de Fermi N_F .

Dans le cas des matériaux II-IV cette densité d'état est donnée par Dawar [8]:

$$N_F = 5,554 \cdot 10^{10} (\sigma_0)^3 (T_0)^{1/2} \quad [\text{eV}^{-1} \text{cm}^{-3}] \quad (3)$$

Pour $20 \text{ K} < T < 120 \text{ K}$, nous avons trouvé : $T_0 = 4,70 \cdot 10^4 \text{ K}$ et $\sigma_0 = 90 \text{ K}^{1/2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$

Ces valeurs donnent une densité d'états de l'ordre de $N_F = 10^{18} [\text{eV}^{-1} \text{cm}^{-3}]$, ces résultats sont comparables à ceux donnés par Dawar [8] et Debbagh [9] pour le CdTe.

3.3 Résultats optiques

La figure 3 représente la densité optique (Absorbance) en incidence normale, en fonction de la longueur d'onde, des multicouches brutes Zn/Te/Zn... La partie centrée autour de $\lambda = 1.25 \mu\text{m}$ correspond à une bande d'absorption du zinc, comme il est signalé par L. Ward [10]. Au-dessus de $\lambda = 1.25 \mu\text{m}$, l'absorbance présente une évolution métallique (Fig. 4). En effet celle-ci varie comme $\lambda^{-1/2}$ pour les bons conducteurs [11]. Ceci est compatible avec la présence du zinc libre dans les couches brutes.

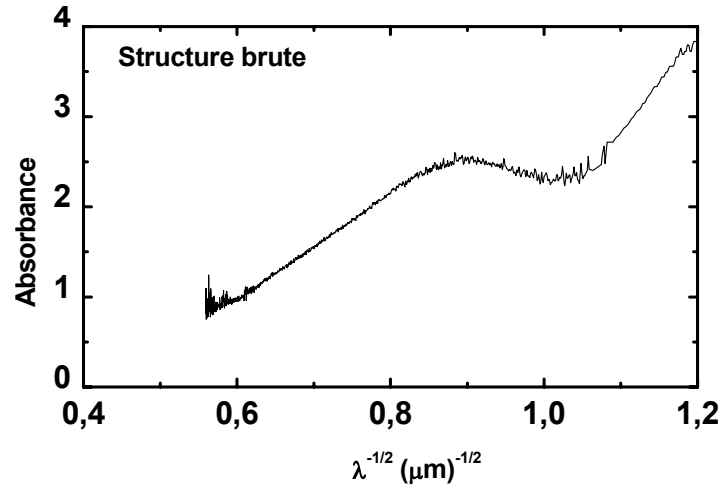


Fig. 3: L'absorbance en fonction de $\lambda^{-1/2}$ pour les structures brutes

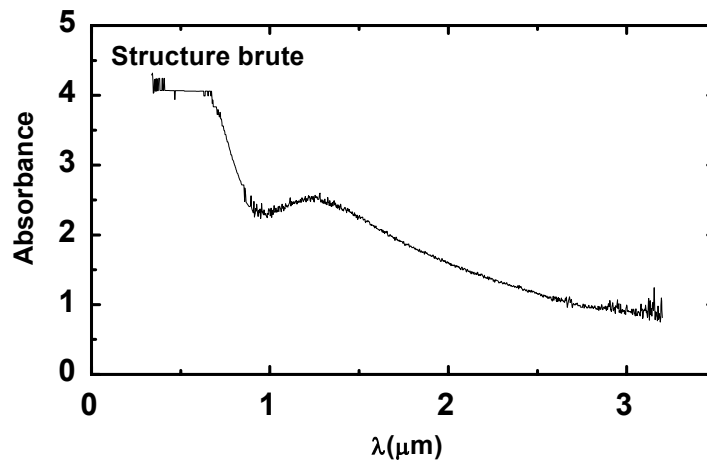


Fig. 4: L'absorbance en fonction de λ pour les structures brutes

Pour les échantillons recuits, la transmittance (Fig. 5) nous permet de déterminer l'indice de réfraction, l'épaisseur et le coefficient d'absorption des films étudiés, en utilisant la méthode développée par Bennouna [12].

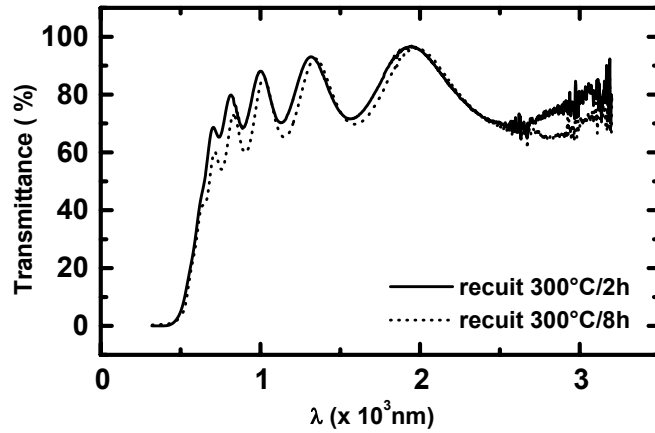


Fig. 5: La transmittance en fonction de la longueur d'onde pour les structures recuites à 300 °C, (-----) recuit pour 2 h ; (——) recuit pour 8 h

Le coefficient d'absorption (Fig. 6) au bord du gap dépasse 10^4 cm^{-1} pour les structures recuites. Le tellure de zinc ayant un gap direct, nous pouvons écrire:

$$(\sigma h \nu)^2 = k (h \nu - E_g) \tag{4}$$

où α est le coefficient d'absorption, ν la fréquence de la raie et E_g la largeur de la bande interdite.

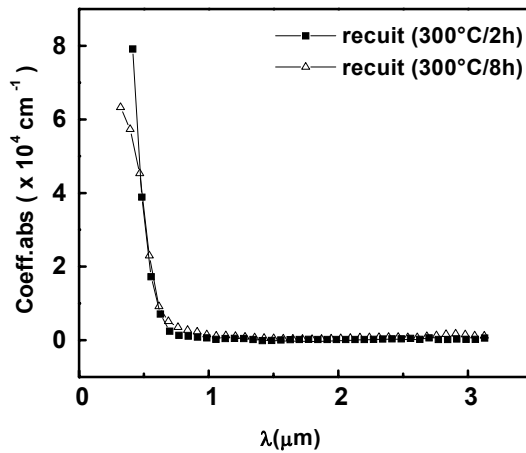


Fig. 6: Le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour les structures recuites à 300 °C, recuit pour 2 h et pour 8 h.

En reportant $(\alpha h \nu)^2$ en fonction de $(h \nu)$ (Fig. 7), on trouve par extrapolation, que l'énergie de la bande interdite est située autour de 2.26 eV pour les échantillons recuits à 300 °C, ces valeurs sont du même ordre que celles données par Pal [1] et Sato [13].

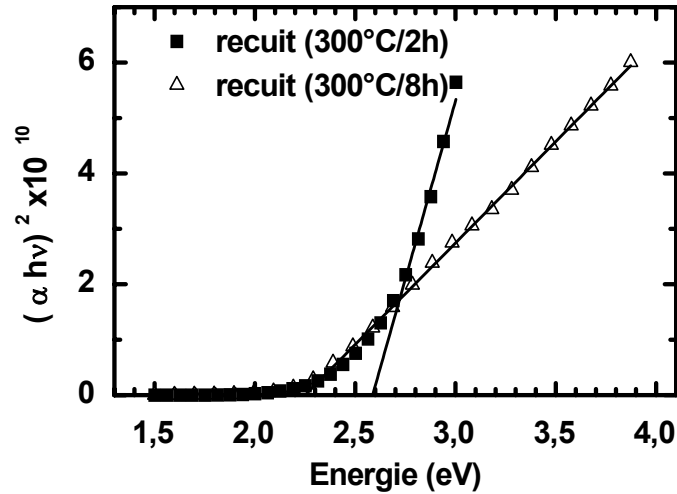


Fig. 7: $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie (hv) pour les structures recuites

Les valeurs de l'indice de réfraction sont reportées sur la figure 8 pour les structures recuites.

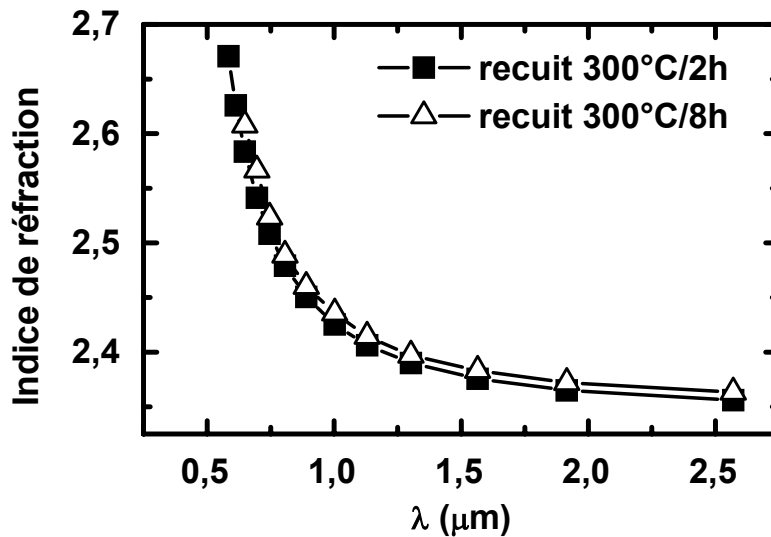


Fig. 8: L'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour les structures recuites à 300 °C pour 2 h et 8 h (les points représentent les valeurs expérimentales et les traits la loi de Sellmeier)

Les courbes en trait continu correspondent au lissage des points expérimentaux par la lois de dispersion de Sellmeier [14]:

$$n^2(\lambda) = n_{\infty}^2 + \frac{b^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad (5)$$

où n_{∞} est l'indice de réfraction extrapolé dans l'infrarouge, il est égal à 2,33 et 2,34 pour un recuit de 300 °C de 2 h et de 8 h respectivement.

Ce modèle s'avère suffisant pour décrire nos résultats expérimentaux. Ces valeurs sont légèrement inférieures à celles données par Sato (2,70) pour du ZnTe monocristallin [13], cette différence provient de la nature polycristalline et de la probable faible densité des couches.

4. CONCLUSION

Le travail que nous venons de réaliser, montre qu'à partir des multicouches Zn/Te/Zn... préparées par PCRf et traitées thermiquement, nous pouvons obtenir des films de tellure de zinc polycristallin d'une qualité acceptable.

Pour les structures brutes, l'interdiffusion du zinc et du tellure est partielle, alors qu'elle est totale pour les structures recuites à 300 °C.

L'étude optique révèle que la largeur de la bande interdite E_g des films de ZnTe polycristallin recuit à 300 °C est du même ordre de grandeur que celle des films monocristallins, c'est-à-dire 2.26 eV.

Les propriétés électriques des couches recuites sont analysées en termes de conduction par saut (VRH) pour des températures inférieures à 120 K.

REFERENCES

- [1] U. Pal, S. Saha, A.K Chaudhuri, V.V. Rao and H.D. Banerjee, "Some Optical Properties of Evaporated Zinc Telluride Films", J. Phys. D, App.Phys. 22, 965, 1989.
- [2] M. Ozawa, F. Hiei, M. Takasu, A. Ishibashi and K. Akimoto, "Low resistance Ohmic contacts for p-type ZnTe", App. Phys. Lett, 64 (9), 1994.
- [3] Md. Rezaul Huque Khan, "Interface properties of CdTe-ZnTe heterojunction", J. Phys. D: App.Phys. 27, 2190, 1994.
- [4] L. J. Van der Pauw, "A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape", Philips Res. Repts 13, pp. 1-9, 1958.
- [5] U. Pal, S. Saha, Swapan K. Datta and A.K Chaudhuri, "On the mechanism of long-term relaxation in polycrystalline cadmium telluride and zinc telluride films", Semicond. Sci. Technol. 5, 429, 1990.
- [6] J.Y. Seto, "The electrical properties of polycrystalline silicon films", J. App. Phys. 46, 5247, 1978.
- [7] N. F. Mott and E. A. Davis Viola, "Electronique process in non crystalline materials", (Oxford, Clarendon Press), p. 41, 1971.
- [8] A.L. Dawar, K.V. Ferdinand, C. Jagdish, P. Kumar and P.C. Mathur, "Electrical properties of Te-rich, Cd-rich and hydrogen-exposed polycrystalline CdTe thin films", J. Phys. D, 16, 2394, 1983.
- [9] F. Debbagh, "Contribution à l'étude des propriétés des couches minces de CdTe", Thèse d'Etat, Marrakech, Maroc, 1995.
- [10] L. Ward, "The Optical Constants of bulk materials and films", 2nd Edition, IOP Publishing Ltd, 1994.
- [11] R. K. Wangsness, "Electromagnetic fields", New York, John Wiley & Sons, Inc, 1979.
- [12] A. Bennouna, Y. Laaziz et M. A. Idrissi, "The influence of thickness and index inhomogeneities on the transmission of semiconductor thin films", Thin solid Films, 213, 33, 1992.
- [13] K. Sato et S. Adachi, "Optical properties of ZnTe", J. App. Phys. 73, 2, 1993.
- [14] G. Bruhat, "Cours d'optique", Masson et Cie Editeurs, Paris, 1959.