

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Abderrahmane MIRA -BEJAIA



Faculté des Sciences Exactes  
Département de Physique

## Mémoire de Master

*Spécialité :*

**Physique des Matériaux**

*Thème:*

---

*Etude par modélisation de l'effet de la couche  
d'isolant sur les propriétés électriques dans les  
nanostructures à base de ZnO*

---

*Réalisé et présenté par :*

**Mr. BENKHANOUCHE ZOUBIR**

*Soutenu le :*

(17 / 10 / 2021)

*Devant le Jury composé de :*

Dr. Amatousse Nawel	Professeur (UAMB)	Présidente
Dr. Zellag Saliha	Maître de Conférences 'B' (UAMB)	Directrice
Dr. Ziani Lynda	Maître de Conférences 'B' (UAMB)	Examinatrice

Année universitaire 2020 / 2021

# *Remerciements*

*Ce travail n'aurait pas pu être réalisé sans la précieuse aide de plusieurs personnes que je tiens à remercier.*

*Tout d'abord, Je tiens à remercier ALLAH le tout puissant de m'avoir donné le courage, la volonté, et la patience pour réaliser ce modeste travail de recherche.*

*Je tiens à remercier infiniment ma directrice de mémoire Mme Zellag Saliha, pour son encadrement de qualité, pour ces précieux conseils, pour ses corrections pour sa gentillesse, pour sa présence tout au long de ma recherche, j'ai eu l'honneur et la chance de bénéficier de ses connaissances, et ses compétences, ces judicieux conseils pour réaliser cet humble travail. Mes profondes remerciements vont aussi à sa fille Inès qui a eu son bac cette année.*

*Ensuite, mes remerciements vont également aux membres du jury : Mme Amatousse Nawel, « présidente » Mme Ziani Lynda « Examinatrice » pour la lecture attentive de ce mémoire, pour leur présence, notamment pour les remarques qu'elles m'adresseront lors ma soutenance.*

*Enfin, mes remerciements s'adressent particulièrement au professeur Mr Houari Abdeslam, qui enseigne la théorie de la structure électronique, Mathématique appliqué à la physique et mécanique quantique I et II.*

# Dédicaces

*Je dédié entièrement cet humble travail :*

*A l'âme de mon père que dieu l'accueille dans son vaste paradis,  
qui a fait de moi ce que je suis, malgré qu'il n'est pas avec moi,  
mais il reste toujours présent dans mon cœur.*

*A ma très chère maman, ma plus grande force, dieu la garde pour  
moi.*

*Aux meilleurs frères du monde : Karim, Djamel, Seifeddin (Sifou),  
pour leur sympathie, leur soutien, et leur encouragement.*

*A ma chère sœur Lydia dieu la garde pour moi.*

*A ma belle soeur Meriem que je remercie infiniment, pour son  
soutien et sa sympathie.*

*A ma très chère nièce Ines Intisar dieu la garde pour nous.*

*A mon cousin Fahem coaster (Vive el Mob).*

*A mon meilleur ami Salah Touati (Aokiji), mon bras droit, mon  
exemple ,qui depuis des années m'encourage et qui je considère  
comme un frère.*

*A mes collègues (Ahvass ulach).*

*A mes meilleurs collègues du la promotion (Chikh lamine, Faycal  
Ad, Anis xd et Yu va ) .*

*A mes amis/Amies : Lamine Issad, Moussa mebarki, Nassima  
Khima (spéciale), Faiza Chahed (Tissemssilt), Youcef Thanumidith,  
Souad Baouche, Lamine, Amel atrouche, Nesrou (abdou), Dounia et  
Rima Bouguerra.*

*A L'équipe de la résidence 17 octobre 1961 (L202) : Idir (Mis 3mi),  
Massi (Taghzalt), Halim ( Irik), Rinas (la mik) et Tarik (tabou).*

*A l'équipe chimie : Nadjim Jsmb, Nabil blksir, Hakim Mob, et  
Yanis Rm.*

*A tous les supporters du Mobéjaia.*

Table des figures	i
Liste des tableaux	iii
Liste des symboles	iv
<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b>	<b>1</b>
<b>I LES PROPRIETES DES PRICIPAUX MATERIAUX</b>	<b>4</b>
I.1 Généralités sur l'oxyde de zinc . . . . .	4
I.1.1 Introduction . . . . .	4
I.1.2 Définition . . . . .	4
I.1.3 Propriétés de ZnO . . . . .	5
I.1.4 Différents types de défauts dans l'oxyde de zinc (ZnO) : . . . . .	10
I.1.5 Les applications de ZnO : . . . . .	10
I.1.6 Propriétés physique et électriques du GaAs : . . . . .	13
I.2 Généralités sur L'oxyde de titane : . . . . .	13
I.2.1 Formes cristallines de : . . . . .	14
I.2.2 Propriétés et application du l'oxyde de titane : . . . . .	14
I.2.3 Propriétés électriques du l'oxyde de titane : . . . . .	16
I.2.4 Différents types de charges dans l'oxyde : . . . . .	17
I.2.5 Les défauts existants dans l'oxyde de titane : . . . . .	18
<b>II Les propriétés électrique dans une diode schottky</b>	<b>20</b>
II.1 Introduction : . . . . .	20
II.2 Diode Schottky : . . . . .	20
II.3 Formation de la hauteur de barrière : . . . . .	20
II.3.1 Théorie de Schottky : . . . . .	20
II.3.2 Le contact Métal Semi-conducteur (M/Sc) : . . . . .	23
II.3.3 Zone de charge déspace : . . . . .	24
II.4 Mécanismes de transport du courant dans un contact métal/semi-conducteur en polarisation directe : . . . . .	25
II.4.1 Courant d'émission thermoionique : . . . . .	26

II.4.2	Courant de diffusion : . . . . .	27
II.4.3	Combinaison des deux courants : . . . . .	27
II.4.4	Courant tunnel : . . . . .	28
II.5	Modèles de transport dans les diodes Schottky : . . . . .	30
II.5.1	Modèle de Mott-Schottky : . . . . .	30
II.5.2	Modèle de Bardeen : . . . . .	31
II.5.3	Modèle de Cowley et Sze : . . . . .	32
II.6	Courant en polarisation inverse : . . . . .	34
II.6.1	Courant d'émission thermoïonique (TE) : . . . . .	35
II.6.2	Courant tunnel : . . . . .	35
II.7	La structure Métal/Oxyde/Semi-conducteur MIS : . . . . .	36
II.7.1	Introduction : . . . . .	36
II.7.2	Diagramme de bandes d'énergie : . . . . .	37
II.7.3	Influence des travaux de sortie : . . . . .	37
II.7.4	Régimes de fonctionnement : . . . . .	39
<b>III</b>	<b>SIMULATION ET TECHNIQUES DE MODELISATION</b>	<b>47</b>
III.1	Introduction : . . . . .	47
III.2	Partiel : Description du logiciel de simulation : . . . . .	47
III.2.1	Introduction : . . . . .	47
III.2.2	Description du logiciel : . . . . .	48
III.2.3	Principe de la simulation numérique : . . . . .	49
III.2.4	Les étapes de simulation avec Atlas : . . . . .	49
III.2.5	Présentation de logiciel Origine : . . . . .	49
III.3	Caractérisation courant-tension des structures MS et MIS : . . . . .	50
III.3.1	La structures MS (Au/n-ZnO) : . . . . .	50
III.3.2	La comparaison des deux structures MS et MIS à 100 nm : . . . . .	51
III.4	Partie 2 : Techniques d'extraction des paramètres homogènes dans les diodes Schottky : . . . . .	52
III.4.1	Méthode Standard (I-V) : . . . . .	52
III.5	L'effet du substrat dans les structures MIS : . . . . .	55
III.6	Conclusion : . . . . .	56
	<b>CONCLUSION GÉNÉRALE</b>	<b>57</b>

I.1	Oxyde de Zinc ( $ZnO$ ) massif sous forme naturelle (a) et (b) et provenant de synthèse hydrothermal (c). Sa couleur varie suivant les impuretés qu'il contient : sa couleur rouge par exemple, est due à la présence de manganèse au sein du matériau. A l'état pur , il est transparent . . . . .	5
I.2	Structure cristalline (wurtzite) de l'oxyde de zinc . . . . .	5
I.3	Principe de fonctionnement d'une cellule solaire . . . . .	10
I.4	Crème solaire développée par Badger®(Badger) . . . . .	11
I.5	Un dispositif d'un capteur piézoélectrique à base de ZnO . . . . .	12
I.6	Comparaison des propriétés structurales et allotropiques des différentes Phases du dioxyde de titane. . . . .	15
I.7	Réflectance du dioxyde de titane. . . . .	16
I.8	Diagramme d'énergie correspondant aux principaux défauts rencontrés dans les différentes structures du $TiO_2$ . . . . .	17
I.9	Les types de charges dans l'oxyde et leur localisation. . . . .	18
II.1	Définition du travail de Sortie d'un métal . . . . .	21
II.2	Diagramme énergétique d'un Sc illustrant l'affinité électronique . . . . .	22
II.3	Contact métal/Sc avant et après contacte . . . . .	22
II.4	Niveau d'énergie lorsque $\Phi_m < \Phi_{Sc}$ . . . . .	23
II.5	Les niveaux d'énergie de la jonction métal semi-conducteur $\Phi_m \geq \Phi_{Sc}$ . . . . .	23
II.6	Phénomènes de transport dans un contact M/Sc . . . . .	26
II.7	Diagramme des bandes d'énergie à l'équilibre thermodynamique d'une structure métal/semiconducteur type-n dans le cas où ( $q\Phi_m > q\Phi_{sc}$ ). . . . .	31
II.8	Diagramme énergétique à l'équilibre thermodynamique d'un métal et d'un semi-conducteur de type-n tel que( $q\Phi_m > q\Phi_{sc}$ ) : (a) avant contact et avec états de surface, (b) après contact et avec états de surface . . . . .	32
II.9	Diagramme énergétique des bandes dans un contact métal/semi-conducteur type-n dans le cas général . . . . .	33
II.10	Mécanismes de transport des charges à travers une barrière Schottky en polarisation inverse . . . . .	34
II.11	Structure métal/isolant/semi-conducteur. . . . .	37

II.12 Diagramme de bandes d'énergie d'une structure <i>MIS</i> sur Substrat de type-n pour $q\Phi_{sc} < q\Phi_m$ .	38
II.13 Potentiels dans une structure <i>MIS</i> en déplétion	40
II.14 Structures <i>MIS</i> idéales de type (n) à gauche et de type (p) à droite, en régime d'accumulation	41
II.15 Structures <i>MIS</i> idéales en régime de bandes plates	42
II.16 Structures <i>MIS</i> idéales en régime de déplétion	43
II.17 Structures <i>MIS</i> idéales en régime d'inversion	45
II.18 Schéma équivalent de la structure <i>MIS</i> .	46
III.1 le rôle de simulation.	48
III.2 Les étapes de simulation avec Atlas	49
III.3 <i>Originepro</i> 8.1	50
III.4 Simulation de la caractéristique courant-tension à l'échelle semi-log des diodes <i>MS</i> (Au/n-ZnO) à température ambiante.	50
III.5 Simulation de la caractéristique courant-tension à l'échelle semi-log des diodes <i>MS</i> (Au/n - ZnO) et <i>MIS</i> (Au/TiO <sub>2</sub> /n - ZnO) à 100 nm à température ambiante.	51
III.6 Représentation typique des différentes régions de la caractéristique (lnI-V) d'une diode Schottky, en polarisation directe.	53
III.7 Extraction du facteur d'idéalité $\eta$ de la structure <i>MS</i> (Au/n-ZnO) par la méthode Standard (I-V) à T=300°k.	54
III.8 Extraction du facteur d'idéalité $\eta$ de la structure <i>MIS</i> (Au/TiO <sub>2</sub> /n - ZnO) par la méthode Standard (I-V) à T=300°k.	54
III.9 Les caractéristiques électriques (I-V) simulées en polarisation directe et inverse à l'échelle semi-log à température 300°K des structures <i>MS</i> et <i>MIS</i> (Au/TiO <sub>2</sub> /n - GaAs).	55
III.10 Les valeurs expérimentales et simulées du facteur d'idéalité.	56

LISTE DES TABLEAUX

I.1	Quelques propriétés électriques de ZnO . . . . .	7
I.2	Quelques propriétés optiques de ZnO . . . . .	8
I.3	Propriétés physiques de l'oxyde de zinc sous la forme Wurtzite à 300 K . . . . .	9
I.4	Principales propriétés physiques et électriques du GaAs à température ambiante (T=300 K°) . . . . .	13
III.1	Paramètres électriques des structures MS et MIS respectivement extrait par la méthode Standard (I-V) . . . . .	54



## Abréviations

$SC$	Semi-Conducteur
$ZnO$	Oxyde de zinc
$GaAs$	L'Arséniure de Gallium
$MS$	Métal/Semi-conducteur
$MIS$	Métal/Isolant/Semo-conducteur
$NV$	Niveau du vide
$N_d$	Densité d'état
$W$	La largeur de la zone de charge d'espace
$E_x$	Le champ électrique à une direction x
$E_c$	Energie de la bande de conduction
$E_v$	Energie de la bande de valence
$E_s$	Le champ à l'interface
$V_x$	Le potentiel scalaire
$V_d$	La tension de diffusion
$ZCE$	Zone de charge d'espace
$K_B$	Constante de Boltzmann
$T$	La température
$q$	La charge de l'électron
$J$	Le courant
$A^*$	Constante de Richardson
$E_F$	Energie de fermi
$m_e$	La masse de l'électron
$J_{se}$	Courant de saturation
$D_n$	Coefficient de diffusion
$F_s$	Fonction de distribution de fermi dirac pour le Sc

$F_m$	Fonction de distribution de fermi dirac pour le métal
$A^{**}$	Constante de Richardson effective
$E_{00}$	L'énergie caractéristique du Sc à la probabilité de transmission par effet tunnel
$T(E_x)$	Coefficient de transmission
$Q$	La charge d'espace
$C$	La capacité
$E_g$	Energie de gape
$E_{II}$	Energie parallél
$E_x$	Energie perpendiculaire au plan de la barrière de schottky
$D_{it}$	Densité des états déinterface

## Symboles

$\eta$	Facteur d'idéalité
$\phi_B$	La hauteur de la barrière
$R_S$	La résistance série
$q\chi_{Sc}$	L'affinité électronique
$q\phi_m$	Travail de sortie du métal
$\rho(x)$	Densité de charge
$\varepsilon_{sc}$	La constante diélectrique du $Sc$
$\nu_d$	La vitesse de diffusion
$\mu_n$	La mobilité des électrons
$\hbar$	Constante de planck
$n_i$	Concentration intrinsèque
$\tau$	Durée de vie des électrons dans la zone de déplétion
$\gamma$	Le rapport de l'injection
$q\zeta$	La différence en énergie entre le niveau de fermi du Sc et le niveau bas de la BC
$E_{min}$	L'énergie minimale pour laquelle l'effet tunnel se produit
$E_{max}$	L'énergie maximale du profil de la barrière de potentiel considéré
$\Delta_\phi$	L'abaissement de barrière de potentiel

Les dispositifs utilisant des structures de type diode Schottky sont, à l'heure actuelle, de plus en plus utilisées, tant dans l'industrie des semi-conducteurs que dans les laboratoires de recherches pour la caractérisation des matériaux. Ce pendant, malgré que les mécanismes qui régissent le fonctionnement de ces contacts métal/semi-conducteur sont assez bien connus et permettent de décrire la plupart des résultats expérimentaux, (les travaux de MOTT, DAVYDOV, SCHOTTKY, BARDEEN, COWLEY et SZE [1, 2]) de nombreux détails demeurent incompris.

En théorie, plusieurs auteurs ont essayé d'établir des modèles théoriques traitant le redressement dans le contact métal/semi-conducteur incluant les propriétés de l'interface, à travers, par exemple, la structure des bandes du métal et du semi-conducteur [2, 3], la réactivité chimique des deux matériaux en présence [4, 5], la barrière de potentiel ou les états de surface dont l'existence et la nature restent encore le sujet de nombreuses controverses [6].

Toutefois, ces modèles s'avèrent adaptés en général à des interfaces idéales que l'on ne rencontre presque jamais en pratique. Ainsi, ils ne prennent pas en considération par exemples les phénomènes de l'oxydation des semi-conducteurs à l'air.

Plus récemment, des problèmes analogues se sont posés lors de la réalisation de cellules solaires (à structure *MS* ou *MIS*) se servant du matériau  $SiO_2$  comme couche isolante et qui ont révélé une sérieuse limitation à leur exploitation (utilisation pratique), qui semblait pourtant très prometteuse [7].

En effet, depuis les années soixante, le développement de la technologie microélectronique a comme principal objectif la miniaturisation continue des composants et circuits de manière à augmenter leur performance et à améliorer leur rendement tout en réduisant leur coût de production [8]. C'est particulièrement le cas du  $SiO_2$  qui a vu réduire ses dimensions de façon constante, au point d'atteindre la limite critique de sa miniaturisation [9], qui est à l'origine d'un courant de fuite de forte intensité (effet tunnel) [10, 11]. Le but recherché est donc de trouver un matériau de remplacement afin d'éviter ou de minimiser aux maximum ces courants de fuite, à travers l'utilisation des matériaux de plus grande épaisseur mais à forte permittivité, de type « high-k », comme  $Si_3N_4$ ,  $HfO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZnO$  et  $Al_2O_3$ .

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés aux changements qui peuvent affecter le redressement dans les structures de type *MS* et *MIS* et ce en tenant compte de la couche d'oxyde (un

matériau high-k tel que le dioxyde de Titane ( $TiO_2$ ) ) d'une part et le choix du substrat d'autre part.

Il s'avère que le  $TiO_2$  est un candidat très prometteur pour le remplacement de certain oxydes métalliques comme le  $SiO_2$  et ce pour ses multiples propriétés et pour son utilisation dans la production de la future génération des mémoires vives DRAM ainsi que dans les applications optoélectroniques comme la photo-catalyse, les cellules solaires et les fibres optiques[12, 13]. En fait, ce dioxyde de Titane ( $TiO_2$ ) occupe (4,5 % des applications) du secteur des nanotechnologies qui connaît un développement intense cette dernière décennie, d'après le 'Nanotechnology Market Forecast' [14], le marché des nanotechnologies suit une croissance annuelle de l'ordre de 20% . Ce marché représenterait actuellement une valeur de 1,6 milliard de dollars.

Ce présent travail est composé de trois chapitres : Un premier chapitre décrit l'intérêt du choix des matériaux étudiés à savoir l'oxyde du Zinc, et l'Arséniure de Gallium  $GaAs$  comme substrat et le dioxyde de Titane  $TiO_2$  comme couche isolante (oxyde).

Un deuxième chapitre traitant du contexte scientifique et des modèles de transport des porteurs charges ainsi que des modèles de formation de la barrière Schottky dans les contacts métal/semi-conducteur «  $MS$  » et les contacts métal/isolant /semi-conducteur «  $MIS$  ».

Un troisième chapitre divisé en deux parties distinctes :

- Dans la première partie, nous présenterons le logiciel de simulation «Atlas Silvaco » ainsi que le logiciel de modélisation Origin . La caractéristique du courant-tension (I-V) pour chacune des structures  $MS$  (Au/n-ZnO),  $MIS$  (Au/ $TiO_2$ /n - ZnO)  $MS$  (Au/n-GaAs) et  $MIS$  (Au/ $TiO_2$ /n - GaAs) a été traitée.

- Dans la deuxième partie, nous expliquerons la méthode standard d'extraction des paramètres électriques tels que le facteur d'idéalité  $\eta$ , la hauteur de barrière  $\phi_B$ , de chacune des structures citées plus haut. Ces paramètres sont nécessaires pour la compréhension et la description des mécanismes de transport électriques internes et des imperfections des étapes technologiques lors du processus de fabrication. Les valeurs obtenues avec chacune des méthodes ont été comparées et interprétées.

Nous terminerons par une conclusion générale où seront rapportés nos principaux résultats ainsi que les futures perspectives du travail effectué.

## I.1 Généralités sur l'oxyde de zinc

### I.1.1 Introduction

L'oxyde de zinc est communément appelé blanc de zinc ou zincite. Il est employé en médecine comme anti inflammatoire. La première utilisation fut rapportée par Guyton de Morveau en 1782[15]. L'amélioration technique de production du métal en grande quantité et la commercialisation effective fut entamée au 19 ème siècle. C'est en 1834 que la maison Wurson and Newton de Londres commercialisa le blanc de zinc sous le nom de blanc de chine [16]. Les recherches sur l'oxyde de zinc ont commencé après l'invention des transistors.

Les premiers résultats des propriétés piézo-électriques obtenus en 1960 ont conduit à la demande de préparation des couches minces d'oxyde de zinc [16]. Ce n'est qu'au début des années 2000 que l'intérêt pour  $ZnO$  est fortement revenu. La preuve en est la multiplication par 10 du nombre de publications sur ce sujet au cours de la dernière décennie (1999-2009). En 2010, il y a environ 2,5 fois plus de productions scientifiques sur  $ZnO$  que sur GaN. Les raisons de cet important travail de recherche sont liées principalement à l'évolution des techniques de croissance et à la disponibilité des substrats permettant la réalisation de couches épitaxiées de très grande qualité. L'intérêt important provient aussi de l'obtention aisée de nanostructures plus ou moins organisées de  $ZnO$ .

Les domaines d'intérêt pour les alliages à base de  $ZnO$  sont l'optoélectronique et l'électronique de spin. Un élément moteur important de la recherche sur l'oxyde de zinc est son utilisation comme semi-conducteur à large bande interdite pour les dispositifs émetteurs de lumière[17].

### I.1.2 Définition

L'oxyde de zinc ( $ZnO$ ) est un matériau binaire de type (II-VI) non toxique et large gap direct (3,37 eV) ayant une grande énergie de liaison (60meV). Il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Il présente un ensemble des propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications. Il peut également trouver des applications en optoélectronique, électroluminescence, comme sonde de produit chimique dans les couches minces ou encore comme matériel piézoélectrique [18].

Le matériau  $ZnO$  se trouve à l'état naturel sous forme de « Zincite » (figure I.1a, 1b). Il peut aussi être synthétisé de manière artificielle sous forme massive (figure I.1c).

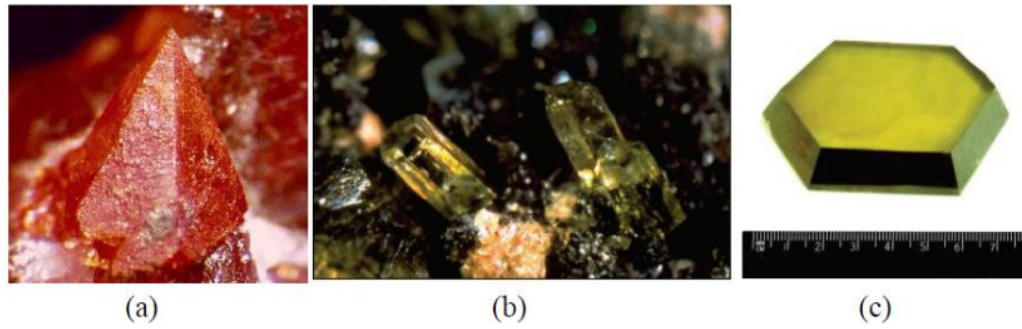


FIGURE I.1 – Oxyde de Zinc ( $ZnO$ ) massif sous forme naturelle (a) et (b) et provenant de synthèse hydrothermal (c). Sa couleur varie suivant les impuretés qu'il contient : sa couleur rouge par exemple, est due à la présence de manganèse au sein du matériau. A l'état pur , il est transparent

### I.1.3 Propriétés de $ZnO$

L'oxyde de zinc présente un ensemble des différentes propriétés susceptibles de recevoir des applications dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique.

- **propriétés structurales :**

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur cristallisant dans un réseau de symétrie hexagonale structure wurtzite. Représentée dans la figure I.2, avec les paramètres de maille suivants :

$$a = b = 3,252 \text{ \AA}, c = 5,219 \text{ \AA}.$$

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de  $0,11 \text{ \AA}$  dans une direction parallèle à l'axe  $c$  [19] .

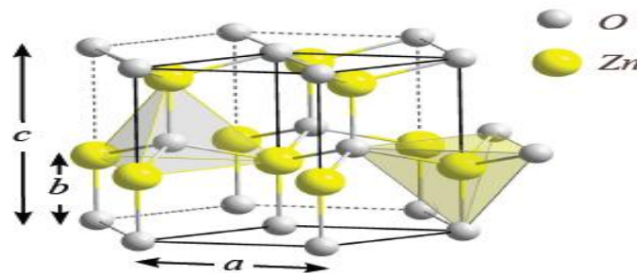


FIGURE I.2 – Structure cristalline (wurtzite) de l'oxyde de zinc

La structure wurtzite a été élucidée en 1914 par W.L. Bragg via l'analyse par rayon X. Une représentation schématique de la structure wurtzite du  $ZnO$  est montrée sur la (figure I.2). Elle est composée de deux sous-réseaux interpénétrés, chacun étant constitué d'un type d'atome (zinc ou oxygène), déplacé d'une quantité.

$$b = u \times c = \left( \frac{a^2}{3c^2} + \frac{1}{4} \right) \times c \quad (I.1)$$

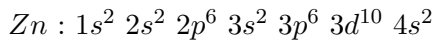
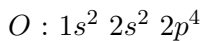
Selon l'axe orthogonal au plan de l'hexagone (axe c) où a est la longueur d'un coté de l'hexagone et c la hauteur de la cellule élémentaire. Le paramètre interne u, étroitement lié à la force de la liaison anion-cation, est égal à 3/8 dans le cas d'une structure wurtzite idéale. Les deux paramètres du réseau a et c sont eux reliés par le rapport :

$$\frac{c}{a} = \left(\frac{8}{3}\right)^{1/2} = 1,633 \quad (\text{I.2})$$

. Le paramètre u est lié aux paramètres du réseau a et c par la relation (I.1). Si le rapport diminue, u augmente. Ainsi le paramètre u est plus grand dans le cas de cristaux de  $ZnO$  réels, ce qui est cohérent avec la forte différence d'électronégativité entre les deux atomes. Deux arrangements vont donc être possibles pour les atomes de zinc et d'oxygène, définissant la polarité de la structure. Les surfaces sont soit de polarité Zn, si la liaison Zn-O est orientée vers la surface, soit de polarité O dans le cas contraire.

• **Propriétés électroniques :**

Les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :



Lorsque et se lient dans le matériau ils forment un semi-conducteur. La largeur de la bande interdite pour le  $ZnO$  (différence énergétique entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence) est de 3.37 eV à la température ambiante [20]. Cette valeur varie avec la température.

Lorsqu'on introduit des atomes étrangers, ils peuvent occuper les places de Zn, de O ou se mettre en position interstitielle (entre deux atomes du réseau) [21]. De même, sans le dopage les atomes en excès de Zn peuvent aussi se mettre en positions interstitielles(. Dans le réseau de  $ZnO$ , il y a aussi des places vacantes (non occupées) de l'oxygène. On appelle ces imperfections «défauts de structure ». Leurs énergies sont toujours situées dans la bande interdite. le dopage ou les défauts intrinsèques jouent un rôle très important dans les caractéristiques du semi conducteurs. Ils peuvent modifier considérablement leurs propriétés pour obtenir des matériaux à paramètres ajustés pour les applications particulières en modifiant simplement les caractéristiques du dopant (type, nature, température, concentration, technique de dopage, etc.)[22].

Le tableau suivant résume quelques propriétés électriques de  $ZnO$  :

TABLEAU I.1 – Quelques propriétés électriques de ZnO

Nature de la bande interdite	Directe
Largeur de la bande interdite à 300° K	$3,4 \pm 0,02$
Type de conductivité	N ou P
Masse effective des électrons	$0,28m_0$
Masse effective des trous	$0,6m_0$
Densité d'états dans BC	$3,71.10^{18}cm^{-3}$
Densité d'étas dans BV	$1,16.10^{19}cm^{-3}$
Résistivite maximale	$10^6\Omega.cm$
Résistive minimale	$10^{-1}\Omega.cm$

Le  $ZnO$  présente une conductivité électrique naturelle de type n qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels [23]. Dans l'oxyde de zinc, il existe deux types d'imperfection dans le réseau cristallin de  $ZnO$  responsables de la conduction de type n observée dans le matériau. La première imperfection est intrinsèque (atome de Zn en position interstitielle et lacune d'oxygène, la deuxième est intentionnelle (dopage). La détermination de la résistivité est une étape importante dans la caractérisation électrique des matériaux. Les chercheurs ont montrés que dans le cas des semi-conducteurs, la résistivité est influencée par plusieurs paramètres tels que la température de recuit des échantillons et le taux de dopage [24, 25, 26, 27].

• **Propriétés électriques du ZnO :**

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe II-VI qui présente un grand d'énergie de liaison 60 meV à température ambiante [28]. L'oxyde de zinc est aussi semi-conducteur dégénère de type n. Une conductivité élevée ( $>5.103\Omega^{-1}.cm^{-1}$ ) est possible dans  $ZnO$  de type n en raison des défauts intrinsèques, des dopants ( $Al, In, Ga, B, F$ , autres) ou en combinaison. Les mobilités des électrons dans des couches minces de  $ZnO$  rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30  $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ . En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de  $ZnO$  est de l'ordre de 200  $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ . Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par dopage :

- Soit en s'écartant de la stœchiométrie  $ZnO$ , principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons) [29].

- Soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente élément du groupe III, ( $F^-, Cl^-$ ). La conductivité de type p a été obtenue pour la première fois par Aoki et al. en 2001 [30].

• **Propriétés optiques :**

L'interaction de la lumière avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer les propriétés optiques. Le tableau I.2 indique quelques propriétés optiques de  $ZnO$ . L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [31]. Par ailleurs sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs [32]. L'amélioration de la stœchiométrie de  $ZnO$  conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à



une augmentation de l'énergie de la bande interdite [33].

TABLEAU I.2 – Quelques propriétés optiques de  $ZnO$

Constante diélectrique	$\varepsilon_{\parallel} = 8,7$ $\varepsilon_{\perp} = 7,8$
Coefficient d'absorption	$10^4 cm^{-1}$
Indice de réfraction à 560 nm	1,8 – 1,9
Indice de réfraction à 590 nm	2,013 – 2029
Largeur de la bande excitonique	60meV
Transmittance	> 90

Le spectre de photoluminescence du  $ZnO$  présente plusieurs branches d'émission allant du proche UV (350 nm) au domaine du visible (400-700 nm). Il se caractérise par une forte énergie de liaison 60 meV, comparables à l'énergie de l'agitation thermique ambiante de 26 meV.

• **Propriétés chimiques et catalytiques :**

Les semi-conducteurs comme le  $ZnO$  sont d'excellents catalyseurs de réactions d'oxydation, de déshydrogénation et de désulfurisation. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ) [34]. En particulier, ses poudres en suspension dans l'eau sont un catalyseur pour les réactions : de l'oxydation de l'oxygène en ozone, de l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, de la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, et aussi de l'oxydation des phénols. Ces propriétés catalytiques dépendent essentiellement du degré de perfectionnement de son réseau cristallin qui agit sur son énergie de surface, et du dopage du semiconducteur [23].

L'oxyde de zinc est un oxyde amphotère. Il est pratiquement insoluble dans l'eau, mais il est soluble dans la plupart des acides, comme l'acide chlorhydrique. Des travaux récents étudient de nouvelles mises en forme de  $ZnO$  pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques [35]. Ce nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavité acoustique à partir de  $Zn(OH_2)$ . Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre  $NH_3$  et  $Zn(OH_2)$  par activation ultrasonique en milieu aqueux [35].

• **Propriétés physiques :**

Les propriétés physiques de l'oxyde de zinc à structure hexagonale sont regroupées dans le tableau I.3 :

TABLEAU I.3 – Propriétés physiques de l’oxyde de zinc sous la forme Wurtzite à 300 K

Propriété	Valeur
Masse volumique	5,606 $g.cm^{-3}$
Phase stable	Wurtzite
Point du fusion	1975 $c$
Conductivité thermique	1 – 1,2 $W.m^{-1}K^{-1}$
Constante diélectrique statique	8,656
Indice de réfraction	2,008 – 2,029
Energie de la bande interdite	3,3 $eV$
Concentration de porteur intrinsèque	$< 10^6 cm^{-3}$
Energie de liaison des excitons	60 $meV$
Masse effective de l’électron	0,24
Masse effective du trou	0,59

• **Propriétés piézoélectriques :**

Les avantages de la structure wurtzite sont l’absence de centre de symétrie et la polarité des surfaces. En effet, la surface du  $ZnO$  peut être décrite par une alternance de plans composés d’ions ( $O^{2-}$ ,  $Zn^{2+}$ ) le long de l’axe ( $c$ ).

Le  $ZnO$  présente l’effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semiconducteurs (constante diélectrique relative égale à 8.75 [36]) cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline, car comme nous l’avons vu précédemment les atomes d’oxygène et de zinc forment des tétraèdres non centrosymétriques ce qui engendre un décalage du centre de charge lors des déformations induites par des forces externes comme les pressions.

Cette polarisation se propage dans tout le cristal du fait de sa périodicité créant ainsi une différence de potentiel entre les faces. Inversement, lorsqu’un champ électrique externe est appliqué au cristal, les ions des mailles élémentaires sont déplacés par des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal. Parmi les semi-conducteurs liés tétraédrique, il a été établi que  $ZnO$  a la plus forte tenseur piézoélectrique, ou au moins une comparable à celle de GaN et .AlN

**I.1.4 Différents types de défauts dans l’oxyde de zinc (ZnO) :**

Les défauts présents dans le  $ZnO$  dépendent de la méthode de croissance et des conditions d’élaboration de ce matériau. On pourra énumérer les défauts suivants :

Défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étrangers).

Défauts linéaires (dislocations et sous joint de grains).

Il existe d’autres types de défauts d’ordre thermique (Phonon) ou électrique (électrons, trous).

**I.1.5 Les applications de ZnO :**

L’oxyde de zinc présente un ensemble des propriétés physiques et optiques, électroniques susceptibles d’aboutir à de nombreuses applications actuelles dans le domaine de l’électronique, Photovoltaïque, et de l’optoélectronique.

• Applications Photovoltaïques de ZnO :

Cellules Photovoltaïques :

La cellule Photovoltaïques ou encore photopile est le plus petit élément d'une installation photovoltaïque. Elle est composée de matériaux semi-conducteurs et transforme directement l'énergie lumineuse en énergie électrique. Les cellules photovoltaïques sont constituées :

- d'une fine couche semi-conductrice.
- d'une couche anti-reflet permettant une pénétration maximale des rayons solaires.
- d'une grille conductrice sur le dessus ou cathode et d'un métal conducteur sur le dessous ou anode[37].

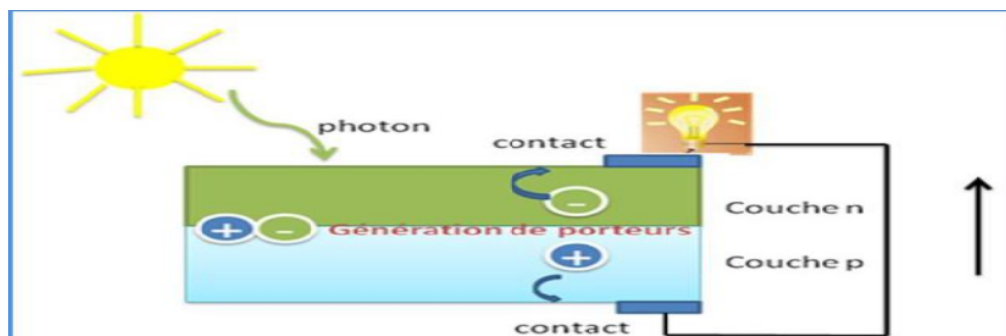


FIGURE I.3 – Principe de fonctionnement d'une cellule solaire

• Applications optoélectroniques :

Depuis plusieurs années, un effort important a été développé dans les domaines des applications des semi-conducteurs à large bande interdite tel que le  $ZnO$  en optoélectronique. Les principaux objectifs sont la réalisation de détecteurs ultraviolets et la fabrication de diodes laser émettant dans le bleu ou l'UV. Les films de  $ZnO$  peuvent alors trouver des applications dans les affiches couleurs sur écrans plats. D'autres parts, le développement de lasers bleus et UV permet de réduire la longueur d'onde du faisceau émis, et donc le stockage de données en grande densité [38].

Protection UV :

Son aptitude à absorber la lumière UV fait de l'oxyde de zinc un candidat de choix pour les crèmes solaires. Beaucoup de matériaux de type oxyde métallique sont employés dans la formulation de produits à usage cosmétique (crème, fond de teint, vernis à ongle), curatif (produits d'hygiène et de soin) ou préventif (crème solaire). L'oxyde de zinc ( $ZnO$ ) et le dioxyde de titane ( $TiO_2$ ) sont utilisés dans les crèmes solaires (Figure I.4). Cependant, pour la majorité des applications industrielles, des contraintes de transparence sont imposées : le matériau ne doit pas absorber dans le visible [38].



FIGURE I.4 – Crème solaire développée par Badger®(Badger)

### Photocatalyseur :

Un catalyseur, est une substance généralement un semi-conducteur qui augmente la vitesse d'une réaction chimique. La photocatalyse est utilisée en général pour la purification de l'air et le traitement de l'eau. Elle est aussi utilisée dans la décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles), l'élimination des odeurs et le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons) et trouve une autre application dans le domaine médical pour lutter contre les cellules infectées. Le photocatalyseur est au cœur du processus. Plusieurs semi-conducteurs ont une largeur de la bande interdite suffisante pour permettre la photocatalyse comme par exemple  $TiO_2$  ,  $ZnO$ .

### Capteur piézoélectrique :

En raison de leurs propriétés piézo-électriques, les couches minces de  $ZnO$  sont utilisées comme détecteur de pression. La piézoélectricité est un processus physique réversible et on distingue : L'effet piézoélectrique direct où, sous l'action d'une déformation mécanique le matériau voit sa polarisation électrique variée. Ainsi, en appliquant une force sur les faces d'une lame piézoélectrique, il apparaît une d.d.p proportionnelle à la force appliquée. Ceci, permet de mesurer des grandeurs physiques telles que : l'accélération, la pression... etc. On a alors un capteur piézoélectrique. L'effet piézoélectrique inverse est obtenu lorsqu'on applique un champ électrique sur l solide celui-ci se déforme [39]. La (figure I.5) : présente un dispositif d'un capteur piézoélectrique à base de  $ZnO$ .

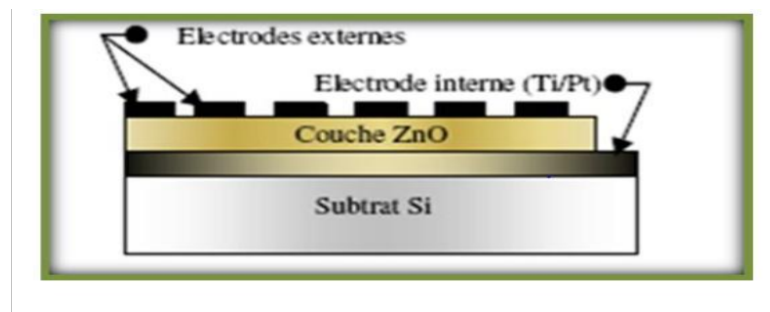


FIGURE I.5 – Un dispositif d'un capteur piézoélectrique à base de  $ZnO$

- **Applications en spintronique :**

La spintronique exploite l'influence du spin sur la conduction électrique. Son origine est issue de recherches fondamentales sur les propriétés de transport des métaux ferromagnétiques.

Elle se manifeste sous forme d'une baisse significative de la résistance observée sous l'application d'un champ magnétique externe. La spintronique débouche sur des applications importantes, la plus connue étant l'utilisation à la lecture des disques durs [40].

La poudre de l'oxyde de zinc est largement utilisée dans l'industrie, notamment dans la fabrication des caoutchoucs, l'ajout d'une quantité variable de  $ZnO$  permet d'activer le processus de vulcanisation, et améliore la conductibilité thermique et la résistance à l'usure ce qui ralentit le vieillissement du caoutchouc.

Il est aussi utilisé dans l'industrie de la peinture, ce qui donne une meilleure rétention de la couleur et une protection contre les rayons ultraviolets.

Il rentre également dans l'industrie des céramiques, comme la fabrication de verre et de la porcelaine car il permet de diminuer le coefficient de dilatation. Et aussi dans la protection des dispositifs électriques notamment dans la fabrication des varistances [41].

- **Utilisation de ZnO en couche mince :**

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, optiques et catalytiques, l'oxyde de zinc occupe une place importante dans l'industrie électronique. Les films de  $ZnO$  en raison de leurs propriétés piézo-électriques peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres et dans les résonateurs pour les communications radio . Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz [40].

### I.1.6 Propriétés physique et électriques du GaAs :

Le tableau suivant résume quelques propriétés physiques et électriques du  $GaAs$  :

TABLEAU I.4 – Principales propriétés physiques et électriques du GaAs à température ambiante (T=300 K°)

Structure du cristal	Zinc blende
Constante du réseau	$5,65A^0$
Masse volumique	$5,32g/cm^3$
Poids moléculaire	$144,64g/mole$
Coefficient de dilatation thermique	$5,8.10^{-6}K^{-1}$
La chaleur spécifique	$0,327J/g.K$
La conductivité thermique	$0,55W/cm.^0C$
Constante diélectrique	12,85
Bande d'énergie interdite	$1,424eV$
Mobilité des électrons	$8500cm^2/V.s$
Mobilité des trous	$400cm^2/V.s$
L'affinité électronique	$4,07eV$
Masse effective de l'électron	$0,067m_0$
Vitesse thermique des électrons	$10^7cm/s$
Masse effective du trous	$0,62m_0$
Vitesse thermique des trous	$10^7cm/s$
Coefficient de diffusion des électrons	$220cm^2/s$
Coefficient de diffusion des trous	$10cm^2/s$
Densité effective d'états dans la bande de conduction	$4,7.10^{17}cm^{-3}$
Densité effective d'états dans la bande de valence	$7,0.10^{18}cm^{-3}$
Température de fusion	$1240^0C$

## I.2 Généralités sur L'oxyde de titane :

L'utilisation industrielle première du  $TiO_2$  fût la coloration blanche, de peintures dans un premier temps, puis d'autres produits tels que les cosmétiques ou les aliments. Par ailleurs, le dioxyde de titane absorbe fortement la lumière UV. Cette propriété motive son utilisation actuelle comme catalyseur pour l'industrie chimique [42]. De par son haut indice de réfraction, il est également utilisé pour des revêtements antireflets dans des cellules solaires ainsi que dans de nombreux films développés pour des dispositifs optiques [43]. Le  $TiO_2$  est utilisé aussi pour la détection des gaz en raison de la forte dépendance de sa conductivité électrique en fonction de la composition du gaz ambiant. Il permet ainsi de détecter d'infimes quantités d'éléments gazeux [44].

Le dioxyde de titane,  $TiO_2$  existe sous trois formes cristallines : anatase, brookite et rutile.

### I.2.1 Formes cristallines de :

- La phase anatase :

La structure de la phase anatase est plus complexe que celle de la phase rutile [45]. L'anatase est un isolant avec une bande interdite d'environ 3,23 eV [46]. Cette structure est généralement formée à des températures plus basses que celles de la formation du rutile et encore du brookite. L'anatase se transforme en rutile à une température d'environ 800°C . Par contre, dans le cas des couches minces la température de transformation est différente, car elle est dépendante de la méthode de synthèse utilisée

et même des conditions de l'expérience et des produits qui peuvent y être introduit. Par exemple pour la méthode SolGel, généralement la transformation se produit à partir de 700 °C jusqu'à 1000°C [47]. L'anatase partage presque les mêmes propriétés que le rutile tel que la dureté et la densité. De plus on peut aussi la considérer comme un semi-conducteur de type n [48].

- **La phase rutile :**

La structure rutile est la forme la plus dense du dioxyde de titane, stable à hautes températures et hautes pressions, plutôt c'est la forme la plus dense de  $TiO_2$  quand la taille des nano particules dépasse 35 nm [48]. Lorsqu'il est stœchiométrique, le  $TiO_2$  rutile est isolant avec une bande interdite d'environ 3.02 eV. Cette phase présente des activités photovoltaïques et photocatalytique intéressantes [49].

- **La phase Brookite :**

La brookite est une structure plus complexe, bien que les distances Ti-O soient similaires aux autres structures. Elle se forme à des températures plus basses que celles du rutile. À la température élevée, environ 800 °C, la brookite se transforme en rutile. La brookite partage presque les mêmes propriétés que le rutile, telle que : la couleur, la dureté et la densité [50]. Cette phase a été peu étudiée. De plus, à l'heure actuelle cette phase ne présente pas d'intérêt aux yeux de la communauté scientifique.

## I.2.2 Propriétés et application du l'oxyde de titane :

- **Propriétés structurales et allotropiques :**

Comme nous l'avons vue précédemment, l'oxyde de titane existe sous trois formes cristallines principales (figure I.6). Une former rhomboédrique, la brookite, difficile à synthétiser en laboratoire et peu abondante, et deux formes tétraogonales : le rutile, phase thermodynamiquement stable, et l'anatase, forme métastable. La transformation anatase-rutile a lieu suivant un processus de nucléation croissance et suit une loi du premier ordre avec une énergie d'activation d'environ  $377 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , cette cinétique dépendant fortement de la présence d'impuretés au sein du matériau. Par contre, la brookite apparaît comme forme intermédiaire avec un domaine de stabilité très étroit [51]. La structure des différents  $TiO_2$  diffère selon la façon dont sont arrangés entre eux les octaèdres  $TiO_6$ , qui peuvent être reliés entre eux par des arrêtes et/ou des sommets. Le dioxyde de titane est très stable grâce à de très fortes liaisons entre les cations  $Ti^{+4}$ , tétravalents, et les anions  $O^{2-}$ , bivalents ; il est ainsi très inerte chimiquement. Il est insoluble dans tous les liquides à l'exception des acides sulfurique et fluorhydrique.

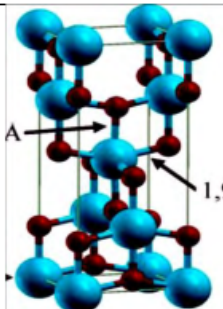
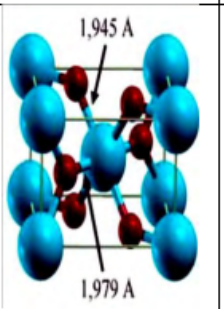
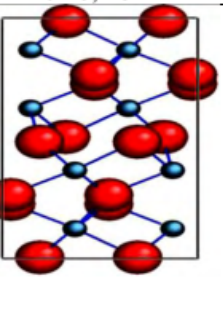
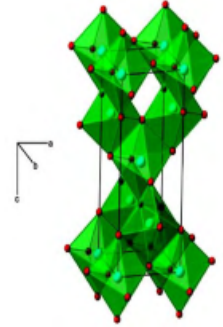
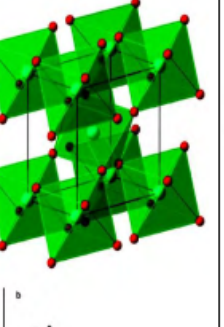
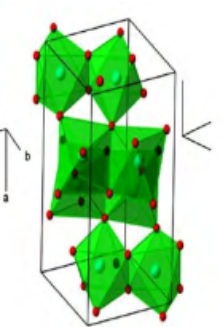
	Anatase	Rutile	Brookite
<b>Système cristalline</b>	Quadratique	Quadratique	Orthodromique
<b>Paramètres de maille</b>	a = b = 3,784 Å c = 9,515 Å	a = b = 4,594 Å c = 2,959 Å	a = 9,184 Å b = 5,447 Å c = 5,145 Å
<b>Maille élémentaire</b>			
<b>Enchaînement d'octaèdres [O<sup>2-</sup> : Rouge] [Ti<sup>4+</sup> : bleu]</b>			
<b>Rayon atomique (Å°)</b>		r (Ti <sup>4+</sup> ) = 0,605	
<b>Indice de réfraction</b>	2,61-2,89	2,48-2,56	2,58-2,70

FIGURE I.6 – Comparaison des propriétés structurales et allotropiques des différentes Phases du dioxyde de titane.

#### • Propriétés optiques :

La principale utilisation du dioxyde de titane est due à ses propriétés réfléchissantes de plus de 96% de la lumière visible (Figure. I.7). Pour obtenir un pouvoir réfléchissant convenable, les particules de  $TiO_2$  doivent posséder une forme, une taille et une distribution granulométrique fine permettant une réflexion maximale de la lumière : le diamètre moyen des particules doit être compris entre 0,15 et 0,30  $\mu m$  [52]. La dureté du dioxyde de titane ne permet pas d'obtenir les distributions granulométriques adéquates par simple broyage de gros cristaux, aussi est-ce la nucléation et la croissance de ces particules elles-mêmes, dans des procédés d'élaborations, qu'il faut contrôler.



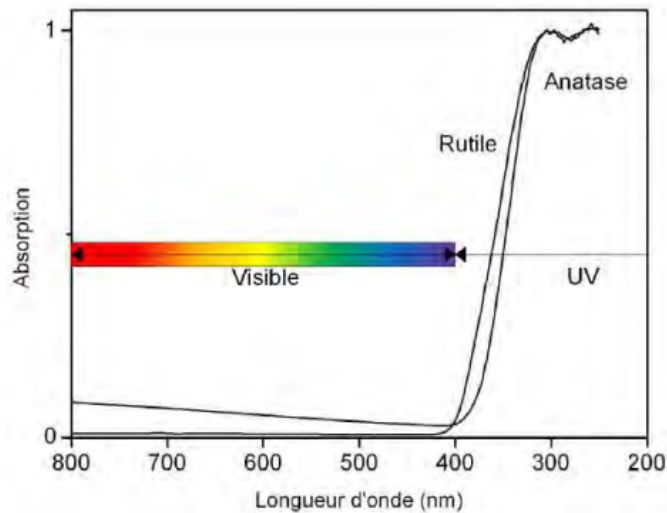


FIGURE I.7 – Réflectance du dioxyde de titane.

### • Propriétés électroniques :

Le dioxyde de titane sous sa forme anatase a une bande interdite de 3,23 eV, alors que sous la forme rutile, elle est de 3,02 eV [53]. Le  $TiO_2$  est de ce fait un semi-conducteur reconnu pour son excellente activité photo-catalytique, mais aussi pour son utilisation dans la fabrication de cellules photovoltaïques [54]

### • Propriétés photo-induites :

Le dioxyde de titane a été intensivement étudié en tant que semiconducteur de type-n depuis que Fujishima et Honda ont établi en 1972 qu'une électrode de  $TiO_2$  sous exposition UV pouvait décomposer l'eau en hydrogène et oxygène. Alors que les propriétés photoinduites du  $TiO_2$ , préférentiellement sous la forme, ont été ainsi étudiées pour de multiples applications. Les photoélectrons peuvent soit être utilisés directement pour créer de l'électricité dans des cellules photovoltaïques solaires [55], ou déclencher une réaction chimique photocatalytique via des mécanismes d'oxydoréduction multi étapes [56]. Le  $TiO_2$  exposé à la lumière UV est aussi site en tant que micro biocide, efficace pour la photo-élimination de bactéries et de tumeurs.

### I.2.3 Propriétés électriques du l'oxyde de titane :

Les défauts ont une grande influence sur le transport de charge dans le dioxyde de titane  $TiO_2$  parce qu'ils servent de pièges à électrons [57]. Parmi les défauts les plus couramment rencontrés, on peut citer :

- lacunes d'oxygène  $V_O$
- lacunes métalliques  $V_{Ti}$
- atome interstitiel
- électron  $T_I$
- trous  $O^-$

Ces défauts engendrent des niveaux énergétiques dans la bande interdite comme nous le montrons à la (Figure I.8).

Le  $TiO_2$  présente principalement des lacunes en oxygène créant ainsi un niveau donneur dans la bande interdite et expliquant ainsi le fait qu'il est considéré comme un semiconducteur de type -n [57].

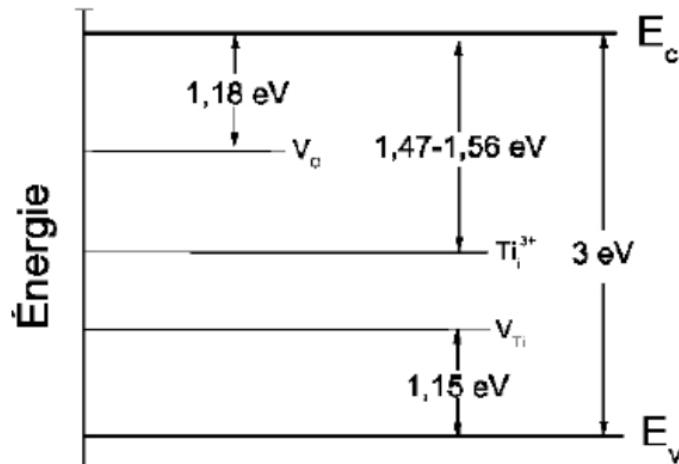


FIGURE I.8 – Diagramme d'énergie correspondant aux principaux défauts rencontrés dans les différentes structures du  $TiO_2$ .

• Comportements électriques des défauts :

Niveau d'énergie :

Quand la périodicité du réseau est perdue par la présence des défauts, des niveaux d'énergie supplémentaires apparaissent à l'intérieur de la bande interdite du  $TiO_2$  [58].

Notion de piège :

Un défaut est électriquement actif, et peu se comporter comme :

Lieu de piégeage, s'il capture un porteur de la bande de conduction ou de valence et le réémet vers la même bande, ou comme lieu de recombinaison, s'il peut échanger des porteurs avec les bandes de conduction ou de valence [59].

Notion de section de capture :

C'est la facilité avec laquelle un défaut peut capturer un porteur, notée ( $\sigma$  en  $[cm^2]$ ). Elle varie en fonction de la température et du champ appliqué [60] .

I.2.4 Différents types de charges dans l'oxyde :

On distingue quatre types de charges dans l'oxyde : la charge fixe, la charge piégée, la charge mobile ionique, la charge des états d'interface [61] voire la (figureI.9) (Les types de charges dans l'oxyde et leur localisation) .

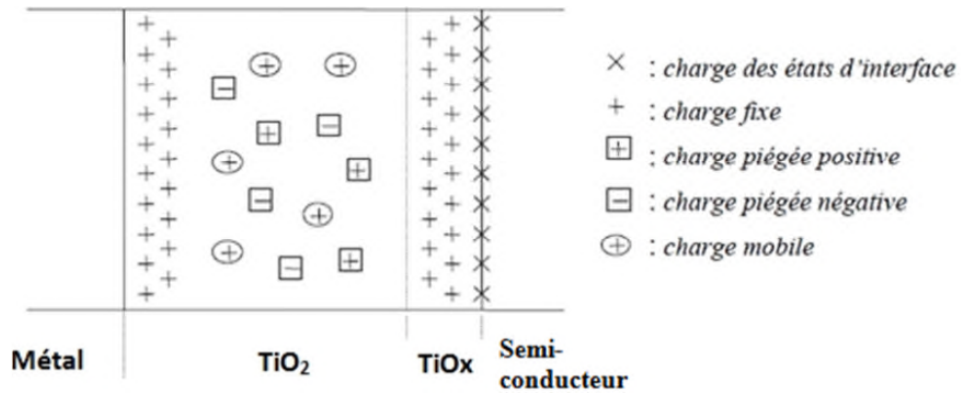


FIGURE I.9 – Les types de charges dans l'oxyde et leur localisation.

- **La charge fixe :**

C'est une charge positive localisée très près des interfaces (semi-conducteur/ $TiO_2$ ).

- **La charge piégée :**

C'est une charge qui peut être positive ou négative stockée par les pièges du volume de l'oxyde.

- **La charge mobile ionique :**

Elle est due à la contamination de l'oxyde par des impuretés ioniques.

- **La charge piégée des états d'interface :**

C'est une charge piégée par les défauts (états d'interface) résultant de la discontinuité du réseau à l'interface (semi-conducteur( $TiO_2$ )). Ces défauts rentrent en communication électrique directe avec le semi-conducteur.

### I.2.5 Les défauts existants dans l'oxyde de titane :

Les conditions de croissance de l'oxyde (la qualité de surface sur laquelle l'oxyde croit), et les traitements subis par la structure tel que les traitements thermiques, et les contraintes mécaniques, sont des sources d'apparition des défauts.

- **Les défauts intrinsèques :**

Les défauts intrinsèques sont des imperfections qui perturbent la périodicité du réseau, c'est des défauts ponctuels ou complexes. Ces défauts sont dus à la présence d'un atome du réseau entre les atomes (des interstitiels) ou à la place d'un atome du réseau (des substitutions). Aussi à des lacunes (d'oxygène ou de titane) venants des liaisons pendantes [14].

- **Les défauts extrinsèques :**

Les défauts extrinsèques sont liés à la présence d'atomes étrangers dans l'oxyde et qui peuvent se combiner avec le réseau en plusieurs manières. Ces impuretés pénètrent dans l'oxyde selon plusieurs processus :

Soit : durant l'oxydation thermique, si ces impuretés sont déjà présentes dans le substrat ou bien durant les étapes qui suivent la croissance ou la déposition de l'oxyde.

### II.1 Introduction :

La structure Métal/Semi-conducteur ( $Sc$ ) est le dispositif unipolaire qui est à la base d'un grand nombre de structures électroniques plus complexes. Un dispositif unipolaire signifie qu'un seul type de porteurs (électrons ou trous) participe de façon importante à la conduction du courant et détermine les conditions de fonctionnement du dispositif. Souvent l'application d'une tension sur une structure  $M/Sc$  produit une caractéristique courant-tension ( $I-V$ ) non symétrique, la structure se comporte comme un redresseur : c'est une diode Schottky.

### II.2 Diode Schottky :

Une diode Schottky utilise une jonction métal-semiconducteur (au lieu d'une jonction p-n comme les diodes conventionnelles). Alors que les diodes standard en silicium ont une tension de seuil d'environ 0.6 volt, les diodes Schottky ont une tension de seuil (pour une polarisation directe d'environ 1 mA) dans la gamme de 0.15V à 0.45 V, ce qui les rend utiles en limitation de tension et en prévention de saturation des transistors. La différence fondamentale entre les deux composants est que le fonctionnement fait appel aux porteurs majoritaires dans la diode SCHOTTKY alors que ce sont les porteurs minoritaires qui interviennent dans la diode PN [62].

### II.3 Formation de la hauteur de barrière :

#### II.3.1 Théorie de Schottky :

Le contact métal semi-conducteur est ohmique ou redresseur suivant la différence des travaux de sortie et le type du semi-conducteur.

##### II.3.1.1 Travail de sortie :

Dans le métal, l'électron de conduction est soumis à un ensemble de forces d'interaction dont la résultante est nulle. Il en résulte que cet électron est libre de se déplacer sous l'action d'un champ

appliqué par exemple. Quand l'électron atteint la surface du métal, la compensation des forces d'interaction entre-elles n'est plus totale, l'électron est retenu à l'intérieur du métal. Pour extraire cet électron, il faut lui fournir de l'énergie. Au zéro degré absolu, tous les électrons libres sont situés dans la bande de conduction au dessous du niveau de Fermi. Il en résulte que l'énergie minimum qu'il faut fournir pour extraire un électron du métal, est l'énergie nécessaire à l'extraction d'un électron du niveau de Fermi pour l'amener au niveau du vide NV. Cette quantité est appelée travail de sortie du métal et est notée  $q\Phi_m$  [63]

Selon la ( Figure II.1), le travail de sortie d'un métal est donc :

$$q\Phi_m = NV - E_F. \quad (\text{II.1})$$

Où NV représente l'énergie d'un électron extrait du corps et sans vitesse initiale. C'est l'énergie potentielle de l'électron dans le vide au voisinage du corps étudié.

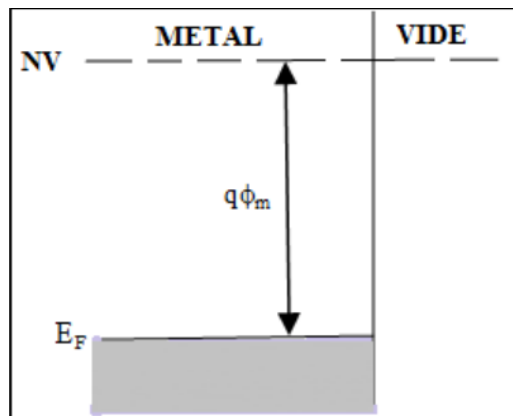


FIGURE II.1 – Définition du travail de Sortie d'un métal

### II.3.1.2 Affinité électronique :

Si on considère un semi-conducteur non dégénéré ou un isolant, on le caractérise alors par un autre paramètre qui est l'énergie qu'il faut fournir à un électron situé au bas de la bande de conduction, pour l'extraire du Sc et l'amener dans le vide sans vitesse initiale ; C'est l'affinité électronique  $q\chi$ , une grandeur spécifique du Sc ou de l'isolant :et est donnée par l'expression [63]

$$q\chi_{Sc} = NV - E_C \quad (\text{II.2})$$

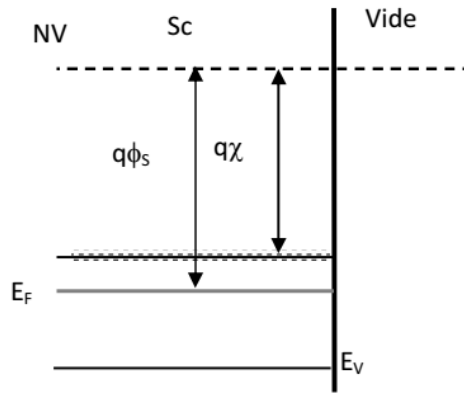


FIGURE II.2 – Diagramme énergétique d'un Sc illustrant l'affinité électronique

### II.3.1.3 Barrière de potentiel :

Supposons que le métal et le Sc sont séparés par un intervalle très faible  $\delta$  voisin de la distance interatomique comme le montre la (figure II.3). A la température ambiante l'électron aura une certaine énergie d'origine thermique leur permettant de quitter la surface du métal vers le Sc. Il en résulte que la barrière de potentiel que doit franchir l'électron pour passer du métal vers le Sc est donnée par :

$$E_{bn} = q\Phi_{bn} = q\Phi_m - q\chi_{Sc} \quad (II.3)$$

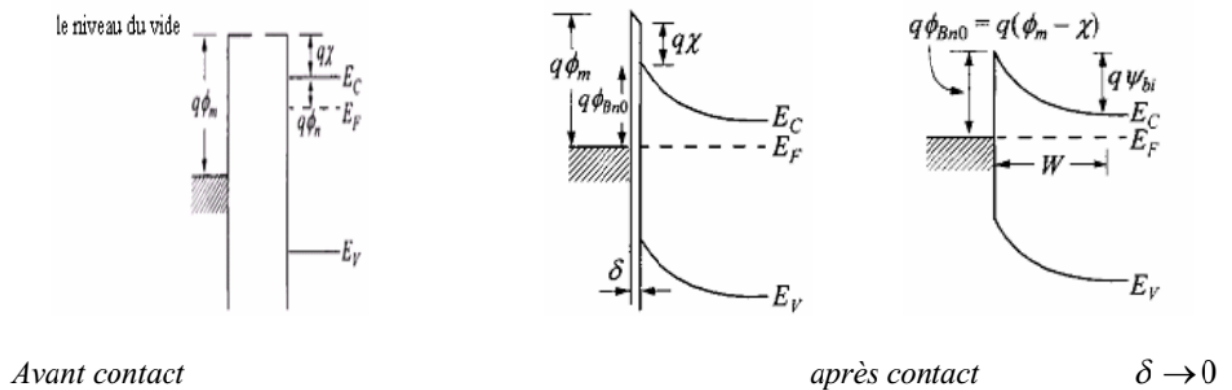


FIGURE II.3 – Contact métal/Sc avant et après contacte

### II.3.2 Le contact Métal Semi-conducteur (M/Sc) :

#### II.3.2.1 Contact Ohmique : Cas qui correspond à $\Phi_m < \Phi_{Sc}$

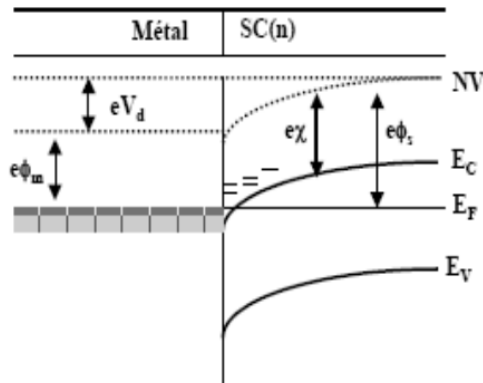


FIGURE II.4 – Niveau d'énergie lorsque  $\Phi_m < \Phi_{Sc}$

Lorsque les deux matériaux (métal et semi-conducteur) sont mis en contact, le travail de sortie du métal étant inférieur à celui du semi-conducteur, les électrons sortent du métal pour entrer dans le semi-conducteur et font apparaître ainsi dans le métal un déficit d'électrons, localisé à la surface, et dans le semi-conducteur une zone d'accumulation très peu étalée. Il en résulte une courbure vers le bas, des bandes de valence et de conduction (figure II-4). Si on polarise la structure tous les électrons supplémentaires, par rapport au régime d'équilibre, qui arrivent à l'interface dans le semi-conducteur passent librement dans le métal et vice versa : on se trouve dans le cas d'un *contact ohmique*.

#### II.3.2.2 Contact redresseur : Cas qui correspond à $\Phi_m \geq \Phi_{Sc}$

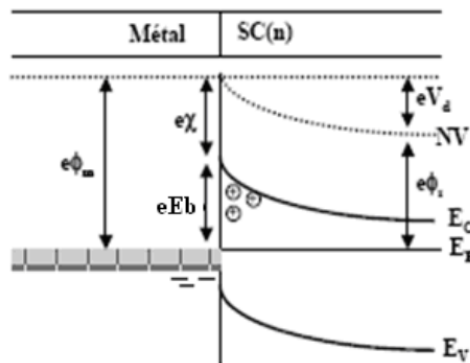


FIGURE II.5 – Les niveaux d'énergie de la jonction métal semi-conducteur  $\Phi_m \geq \Phi_{Sc}$

Lorsque les deux matériaux sont en contact et que, à l'équilibre thermodynamique, les niveaux de Fermi s'alignent, les états d'énergie peuplés des plus hauts en énergie sont dans le semi-conducteur. Il y a donc des états d'énergie plus faibles vides dans le métal. Un certain nombre d'électrons vont donc transférer vers le métal d'où le phénomène d'accumulation et désert le semi-conducteur loin de l'interface métallurgique pour créer la zone de charge d'espace. Un champ électrique interne va se créer pour lutter contre cette diffusion, un équilibre va se créer et le phénomène va s'arrêter. On aboutit alors à l'équilibre schématisé par la (figure II-5). On voit que dans ce cas, la barrière à l'interface



commande le passage du courant du métal vers le semi-conducteur et vice versa : on se trouve dans le cas d'un contact redresseur ou SCHOTTKY.

Nous n'étudierons que le cas qui nous intéresse en tant que composant non linéaire, c'est à dire le cas du *contact redresseur*.

### II.3.3 Zone de charge déspace :

Considérons la structure métal-Sc (n) avec  $\Phi_m \geq \Phi_{Sc}$ , en intégrant l'équation de poisson et nous supposons que le Sc est homogène, avec une densité de donneurs excédentaires  $N_d$  ionisés à la température ambiante et que la densité d'état d'interface est négligeable. Le champ électrique calculé à une direction x est donné par :

$$E(x) = \frac{qN_d}{\varepsilon_{sc}}(x - W) \quad (\text{II.4})$$

$W$  est la largeur de la zone de charge d'espace et  $\varepsilon_{sc}$  est la constante diélectrique du Sc

La valeur du champ à l'interface est :

$$E_s = \frac{-qN_d W}{\varepsilon_{sc}} \quad (\text{II.5})$$

Le potentiel scalaire est donné par :

$$V(x) = \frac{-qN_d}{\varepsilon_{sc}} \left( \frac{x^2}{2} - Wx \right) \quad (\text{II.6})$$

La tension de diffusion résulte de la différence des travaux de sortie du métal et du Sc :

$$V_d = \Phi_m - \Phi_{Sc} \quad (\text{II.7})$$

Cette tension est correspond à la différence de potentiel entre la surface du Sc et son volume :

$$V_d = V(x = W) - V(x = 0) = \frac{-qN_d}{\varepsilon_{sc}} \left( \frac{W^2}{2} - W^2 \right) = \frac{qN_d W^2}{2\varepsilon_{sc}} \quad (\text{II.8})$$

L'énergie minimale de la bande de conduction est :

$$E_c(x) = qE_{bn} - \frac{q^2 N_d}{\varepsilon_{sc}} \left( -\frac{x^2}{2} + Wx \right) \quad (\text{II.9})$$

D'où l'expression de la largeur de la ZCE à l'équilibre est :

$$W = \left( \frac{2\varepsilon_{sc}}{qN_d} V_d \right)^{1/2} \quad (\text{II.10})$$

Si on prend en considération la contribution des porteurs libres, la densité de charge s'écrit :

$$\rho(x) = [N_d - n(x)] \quad (\text{II.11})$$

dans l'équation de poisson et la largeur devient :

$$W = \left( \frac{2\epsilon_{sc}}{qN_d} \left( V_d - \frac{KT}{q} \right) \right)^{1/2} \quad (\text{II.12})$$

## II.4 Mécanismes de transport du courant dans un contact métal/semi-conducteur en polarisation directe :

Le courant dans la structure est essentiellement dû aux porteurs majoritaires, ce courant est conditionné par des phénomènes physiques différents [64] dans les différentes régions illustré par la (figure II.6) :

- (1) A l'interface il est conditionné par l'émission thermoionique au-dessus la barrière de potentiel (le processus dominant dans les diodes Schottky avec un dopage moyen du Sc.
- (2) Effet tunnel des électrons à travers la barrière (important dans les Sc plus dopé).
- (3) Recombinaison dans la ZCE, identique comme une jonction pn.
- (4) Courant de diffusion dans la ZCE du Sc.
- (5) Les trous injectés du métal et diffuse vers le Sc (équivalent à la recombinaison dans la région neutre).

Dans les Sc avec une grande mobilité le courant le plus probable est l'émission thermoionique, tandis que dans les Sc avec petite mobilité c'est le phénomène de diffusion, entre cet intervalle on fait la synthèse entre les deux phénomènes.

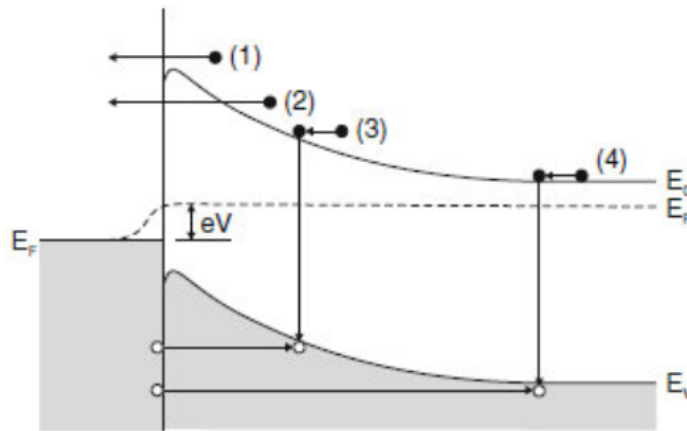


FIGURE II.6 – Phénomènes de transport dans un contact M/Sc

### II.4.1 Courant d'émission thermoionique :

La théorie est établie par Bethe avec les hypothèses suivantes :

- La barrière de potentiel est à une énergie  $> kT$
- L'équilibre thermodynamique est établi à l'interface,

En l'absence de toute polarisation, le courant résultant est nul de sorte que chacun des courants thermoioniques s'écrit :

$$j_{m \rightarrow sc} = j_{sc \rightarrow m} = A^* T^2 e^{-qE_b/KT} \quad (\text{II.13})$$

Où  $A^*$  est la constante de Richardson donné par :

$$A^* = \frac{4\pi q m_e k^2}{h^3} \quad (\text{II.14})$$

$$E_b = q\Phi_m - q\chi = q\Phi_F + qV_d \quad (\text{II.15})$$

est la barrière de potentiel :

$$q\Phi_m = E_c - E_F \quad (\text{II.16})$$

Polarisons la structure par une tension :

$$V_m - V_{sc} = V \quad (\text{II.17})$$

La barrière( métal / Sc )est inchangée, le courant  $j_{m \rightarrow sc}$  est donc inchangé.

La barrière (Sc / métal) devient  $q(V_d - V)$  le courant  $j_{sc \rightarrow m}$  (courant résultant) est donnée par :

$$j = j_{sc \rightarrow m} - j_{m \rightarrow sc} \quad (\text{II.18})$$

$$j = j_{se}(e^{-qE_b/KT} - 1) \quad (\text{II.19})$$

$$j_{se} = qN_d(KT/2\pi m_e)^{1/2} e^{-qV_d/KT} \quad (\text{II.20})$$

Pour  $V \gg kT/q$  le sens passant correspond à une polarisation positive du métal par rapport au Sc. Pour  $V < 0$ ,  $j = -j_{se}$ ,  $j_{se}$  est le courant de saturation. On peut écrire le courant par une autre équation :

$$j = j_{se}(e^{-qE_b/KT} - 1) \quad (\text{II.21})$$

Avec :  $j_{se} = A^* T^2 e^{-qE_b/KT}$

#### II.4.2 Courant de diffusion :

La théorie est établie par Schottky [65] avec les hypothèses suivantes :

- La barrière de potentiel est à une énergie  $> kT$
- L'effet de collision des électrons dans la zone de déplétion est inclus.
- La concentration des porteurs à  $x = 0$  et  $x = W_d$  est non affectée par le flux de courant
- Le Sc est non dégénérée.

L'expression du courant s'écrit :

$$j = j_{sd}(e^{-qV/K_B T} - 1) \quad (\text{II.22})$$

Avec :  $j_{sd} = \frac{q^3 N_d^2 D_n}{\epsilon_s K T} W e^{-qV_d/K_B T}$

$D_n$  est le coefficient de diffusion des électrons. En définissant  $\nu_d = \mu_n E_s$  la vitesse de diffusion des porteurs à l'interface,  $E_s$  le champ électrique à l'interface et  $\mu_n$  la mobilité des électrons, le courant de saturation s'écrit :

$$j_{sd} = qN_d \nu_d e^{-qV_d/K_B T}$$

### II.4.3 Combinaison des deux courants :

La synthèse entre les deux courants est proposée par Crowel et Sze [66]. Les expressions des courants sont de la forme générale  $j = nq\nu$  où  $n$  est le nombre de porteurs à l'interface, et  $\nu$  la vitesse. On peut donc écrire le courant de saturation dans chacun des modèles sous la même forme :

$$j_{sd} = qN_d\nu_d e^{-qV_d/K_B T} \quad (\text{II.23})$$

$$j_{se} = qN_d\nu_e e^{-qV_d/KT} \quad (\text{II.24})$$

En combinant les deux modèles et en écrivant que les courants de diffusion et d'émission sont en série, la condition de raccordement consiste à écrire que ces courants sont égaux.

$$j = qN_d \frac{\nu_d \nu_e}{\nu_d + \nu_e} e^{-q(V_d - V)/KT} = qN_d \nu^* e^{-q(V_d - V)/KT}$$

Et :

$$\frac{1}{\nu^*} = \frac{1}{\nu_d} + \frac{1}{\nu_e} \quad (\text{II.25})$$

- Pour  $\nu_d \ll \nu_e$ ,  $\nu^* = \nu_d$  le courant est conditionné par la diffusion des porteurs dans la ZCE.
  - Par contre Si  $\nu_d \ll \nu_e$  le courant est conditionné par l'émission thermoionique à l'interface.
- L'expression de courants s'écrit sous la forme :

$$j = qN_d \frac{\nu_d \nu_e}{\nu_d + \nu_e} e^{-q(V_d - V)/KT} \quad (\text{II.26})$$

### II.4.4 Courant tunnel :

Pour les Sc les plus dopés ou bien pour un fonctionnement à basse température, le courant tunnel devient significatif.

Le courant tunnel est proportionnel au coefficient de transmission (probabilité Tunnel) et à la probabilité d'occupation dans le Sc et de non occupation dans le métal.

$$j_{sc \rightarrow m} = \frac{A^{**} T^2}{KT} \int_{E_{F_m}}^{qE_b} F_s T(E) (1 - F_m) dE \quad (\text{II.27})$$

$F_s$  et  $F_m$  les fonctions de distributions de Fermi Dirac pour le Sc et le métal.

$A^{**}$  constante de Richardson effective.

Une expression similaire pour le courant en sens inverse en interchangeant les fonctions de distribution, le courant résultant sera la somme algébrique de deux courants, qui donne une équation analytique difficile à résoudre et les résultats sont obtenus à l'aide d'un calcul numérique avec un microordinateur.

- L'expression du courant tunnel a été développé par Padovani et Stratton [66].
- L'expression du courant prend la forme générale suivante :

$$j = j_0 [e^{(qV/\eta KT)} - 1] \quad (\text{II.28})$$

Où  $\eta$  est appelé le facteur d'idéalité.

$J_0$ ,  $\eta$  ce sont fonction de la concentration de dopage et la température.

#### II.4.4.1 Courant d'émission par effet de champ (FE) :

Dans le cas d'un semi-conducteur dégénéré (fortement dopé), à basses températures, où la densité des donneurs est très grande, et la barrière est fine, la zone de déplétion devient étroite et les électrons la traversent avec un minimum d'énergie (proches du niveau Fermi). Le transit des charges s'effectue par transmission tunnel au niveau du bas de la barrière. La densité de courant direct transitant par effet de champ à travers la barrière s'écrit [67] :

$$j = j_{se} e^{qV/E_{00}} \quad (\text{II.29})$$

$E_{00}$  est donnée par :

$$E_{00} = \frac{q\hbar}{2} \left( \frac{N_D}{m_e^* \varepsilon_s} \right) \quad (\text{II.30})$$

Avec  $E_{00}$  : représentant l'énergie caractéristique du semi-conducteur relative à la probabilité de transmission par effet tunnel.

#### II.4.4.2 Courant d'émission thermoïonique assistée par effet de champ (TFE) :

Quand la température augmente, les électrons de la bande de conduction sont excités à des énergies supérieures à  $k_B T/q$  et vont ainsi traverser une barrière plus mince, leur probabilité de passage est alors plus importante. Et comme la densité de ces électrons excités décroît exponentiellement avec l'énergie, il apparait ainsi une valeur de l'énergie  $E_m$  pour laquelle leur transmission est maximale. C'est l'effet d'émission thermoïonique assisté par effet de champ correspondant à une densité de courant de forme générale [68] :

$$j_{TFE} = J'_{se} e^{\left( \frac{-q\zeta}{K_B T} - \frac{q(\Phi_B - \zeta)}{E_0} \right)} e^{\left( \frac{qV_R}{E_0} \right)} \quad (\text{II.31})$$

d'où :  $E_0 = E_{00} \coth \left( \frac{E_{00}}{K_B T} \right)$

Le rapport  $\left( \frac{E_{00}}{K_B T} \right)$  à température donnée permet de déterminer le mécanisme majoritaire d'injection du courant [37].

- Pour  $\left( \frac{E_{00}}{K_B T} \ll 1 \right)$ , c'est l'émission thermoïonique (TE) est prépondérante.
- Pour  $\left( \frac{E_{00}}{K_B T} \gg 1 \right)$ , c'est l'émission par effet de champs (FE) qui est dominante.
- Pour  $(E_{00} \approx K_B T)$  c'est l'émission thermoïonique assistée par effet de champ (TFE) qui domine et se combine avec les deux émissions (TE) et (FE).

#### II.4.4.3 Recombinaison dans la zone de charge d'espace :

Yu et Snow [69] ont révélé l'importance de processus de recombinaison à l'intérieur de la région de charge d'espace dans une diode Schottky. Les densités de courant dues à une recombinaison de type Shockley-Read sont généralement simulées via un niveau piège localisé au milieu de gap du semi-conducteur et sont approximativement données par :

$$J_{Rec} = J_r e^{\frac{qV}{2K_B T}} \quad (\text{II.32})$$

D'où :  $J_r = \frac{q\eta_i W}{\tau}$

La composante de recombinaison est probablement relativement plus importante dans les grandes hauteurs de barrière, les matériaux qui ont une faible durée de vie, et dans les basses tensions et températures [70]. En fait, bien souvent le courant de recombinaison non identifiable se superpose au courant thermoïonique ( $J = J_t + J_{Rec}$ ) est responsable de la valeur élevée de facteur d'idéalité[71].

#### II.4.4.4 Injection des minoritaires :

Dans le cas d'un semi-conducteur type-n, la conduction des minoritaires est due aux trous. L'injection des trous sous polarisation directe dans la diode Schottky formée par les semi-conducteurs type-n a été considérée théoriquement par Scharfetter [72].

La densité de courant des trous est donnée par [73] :

$$J_p = \frac{\mu_p \eta_i^2 J_n^2}{\mu_n N_D^2 J_{n0}} + \frac{q D_p \eta_i^2}{N_D L} e^{\left(\frac{qV}{k_B T} - 1\right)} \quad (\text{II.33})$$

Le rapport de l'injection est alors :

$$\gamma = \frac{J_p}{J_p + J_n} \approx \frac{J_p}{J_n} \approx \frac{\mu_p \eta_i^2 J_n}{\mu_n N_D^2 J_{n0}} + \frac{q D_p \eta_i^2}{N_D L J_{n0}} \quad (\text{II.34})$$

Le premier terme est dû au processus de conduction (dépend de la tension), tandis que le seconde terme est dû à la diffusion, il est indépendant de la tension.

## II.5 Modèles de transport dans les diodes Schottky :

### II.5.1 Modèle de Mott-Schottky :

En 1938, Schottky [74] et Mott [1] avaient établi un modèle permettant le calcul de la barrière d'énergie entre un métal et un semi-conducteur. Le semi-conducteur et le métal sont supposés être électriquement neutres et sans aucune charge de surface. Pour illustrer ce modèle, traitant le cas de la jonction métal/semi-conducteur de type-n, reportée sur la Figure (II.7).

Lors de la mise en contact de deux matériaux, et dans le cas où le travail de sortie du semi-conducteur est inférieur à celui du métal ( $q\Phi_m > q\Phi_{sc}$ ), les électrons passent du semiconducteur vers le métal. Il apparaît dans la région d'interface côté semi-conducteur une charge d'espace positive et le niveau de Fermi est abaissé en s'éloignant de la bande de conduction BC et se rapprochant donc de la bande de valence BV. Cette charge positive est extrêmement compensée dans la région de l'interface du côté du métal par une charge négative. Le régime d'équilibre est alors défini par l'alignement des niveaux de Fermi des deux matériaux. Le diagramme énergétique du contact métal/semi conducteur de type-n à l'équilibre thermodynamique est représenté dans la Figure II.7.

Dans le cas d'une diode idéale (sans d'états d'interfaces), ce contact crée une discontinuité de potentiel au niveau d'interface appelée barrière de potentiel(  $q\Phi_B$  ), qui est décrite par la différence entre le travail de sortie du métal et l'affinité électronique du semiconducteur :

$$q\Phi_B = q(q\Phi_m - \chi_{sc}) \quad (\text{II.35})$$

La formation de cette barrière d'énergie va ainsi limiter la conduction à travers la structure métal/semi-conducteur de manière à générer un effet redresseur.

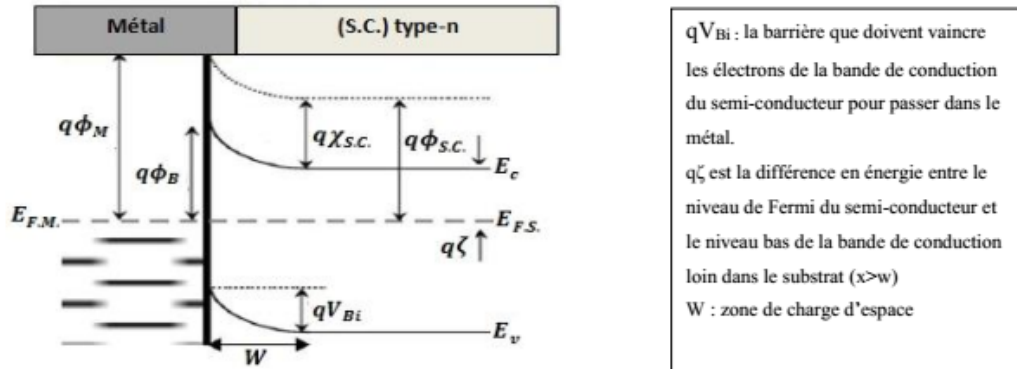


FIGURE II.7 – Diagramme des bandes d'énergie à l'équilibre thermodynamique d'une structure métal/semiconducteur type-n dans le cas où  $(q\Phi_m > q\Phi_{sc.})$

### II.5.2 Modèle de Bardeen :

Les travaux expérimentaux réalisés sur les différentes structures Métal/semi-conducteur ont établi que la hauteur de barrière de la jonction n'était pas dépendantes systématiquement des valeurs des travaux de sortie. Bardeen [75] suggéra alors en 1947, l'hypothèse de l'indépendance de cette hauteur de la barrière du travail de sortie du métal en particulier. En fait, la hauteur de cette barrière est indépendante de la nature du métal utilisé. J. Bardeen, a montré que ceci était dû à la présence des états de surface existant sur le semi-conducteur. Ils proviennent de la rupture du réseau cristallin à la surface du semi-conducteur en question. Ces états de surface sont caractérisés par des densités très élevées, environ un état par atome de surface.  $D_{it} > 10^{13} \text{cm}^{-2}$  Cette hauteur de barrière serait ainsi déterminée entièrement par ces états de surface. Les diagrammes énergétiques d'un métal et d'un semi-conducteur de type-n sont représentés dans la (Figure II.8) avant et après le contact tel que  $(q\Phi_m > q\Phi_{sc.})$ .

Le niveau neutre ( $\Phi_m$ ), est défini comme étant la valeur de la tension mesurée à partir du niveau supérieur de la bande de valence pour lequel les états de surface doivent être remplis pour avoir une neutralité de charge à la surface du semi-conducteur ( $\Phi_0$ ) est donc un paramètre énergétique qui caractérise les états de surface.

La densité d'états de surface est suffisamment grande lors de la formation du contact métal/semi-conducteur pour accueillir la charge résultant de l'établissement de l'équilibre, si bien que la barrière reste inchangée (Figure II.8.b)

$$q\Phi_B = E_g - q\Phi_0 \quad (\text{II.36})$$

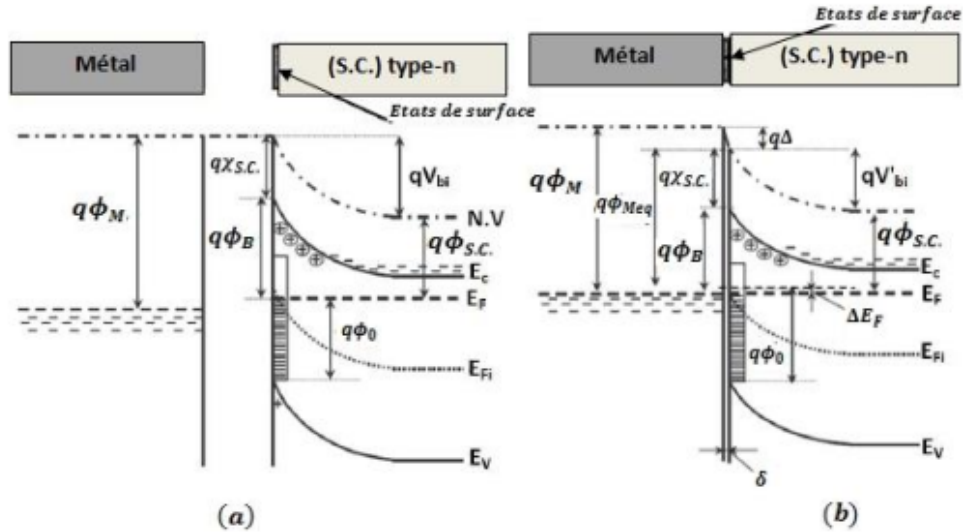


FIGURE II.8 – Diagramme énergétique à l'équilibre thermodynamique d'un métal et d'un semi-conducteur de type-n tel que  $(q\Phi_m > q\Phi_{sc})$  : (a) avant contact et avec états de surface, (b) après contact et avec états de surface

### II.5.3 Modèle de Cowley et Sze :

En 1965 un modèle plus général a été établi par Cowley et Sze [76] et qui a l'objectif de concilier les modèles de Schottky et de Bardeen dont les expressions constituent les cas limites opposés. Ils ont posé les hypothèses de départ suivantes :

1. L'existence d'une couche inter-faciale de dimension atomique ( $5 - 10 \text{ \AA}$ ) entre le métal et le semi-conducteur. Cette couche est transparente aux électrons et qui peut supporter une différence de potentiel.
2. La densité d'états de surface est une propriété intrinsèque du semi-conducteur et indépendante du métal.

Des états d'interface extrinsèques créés par des défauts de structure ou d'impuretés peuvent s'ajouter à ces états intrinsèques. De ce fait les valeurs de  $(\Phi_B)$ , pour ces types de contacts sont différentes de celles calculées par le modèle de Mott-Schottky.

D'un point de vue théorique, l'idée de base de ce modèle est de décrire le transfert de charge à travers la couche d'interface de largeur  $(\delta)$  et qui illustré dans le diagramme de bande de la (Figure II.9). Pour une distribution continue de densité d'état constante  $(D_{it} \left( \frac{\text{états}}{\text{cm}^2 \cdot \text{ev}} \right))$ , caractérisée par un niveau neutre  $(\Phi_0)$ , la hauteur de barrière pour ce modèle dans le cas où le niveau de Fermi  $(E_F)$  est au-dessus de  $(\Phi_0)$  est de la forme :

$$\Phi_B = S(\Phi_m - \chi) + (1 - S) \left( \frac{E_g}{q} - \Phi_0 \right) \quad (\text{II.37})$$



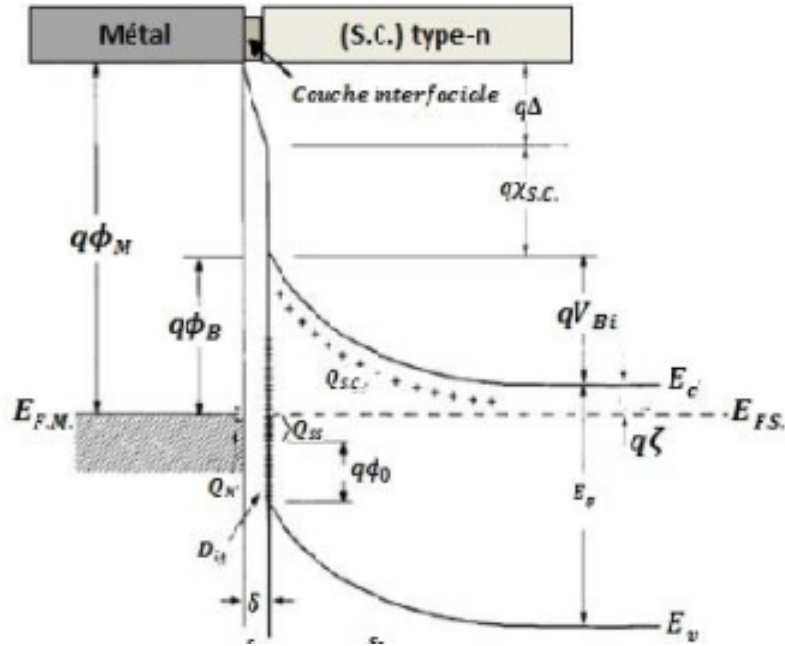


FIGURE II.9 – Diagramme énergétique des bandes dans un contact métal/semi-conducteur type-n dans le cas général

Le rapport (S) de la permittivité de la couche inter-faciale sans et avec états de surface est donné par :

$$S = \frac{\partial \Phi_B}{\partial \Phi_m} = \frac{\epsilon_i}{\epsilon_i + q^2 \delta D_{it}} \quad (II.38)$$

On se rend bien compte de l'importance des états d'interface puisque plus leur densité est élevée, plus (S) sera faible et inversement.

La hauteur de barrière de potentiel décrite par ce modèle, dépend toujours du travail de sortie du métal, de l'affinité électronique du semi-conducteur et aussi de la présence des états d'interface induits par le contact.

Les deux cas limites distingués sont :

-1<sup>er</sup> cas : Si ( $D_{it}$ ) tend vers l'infini, donc il y'a beaucoup d'états d'interface, alors (S) tend vers zéro et la hauteur de barrière ne dépend plus du travail de sortie du métal, donc elle est déterminée par les propriétés de la surface du semi-conducteur (modèle de Bardeen).

-2<sup>eme</sup> cas : Si ( $D_{it}$ ) tend vers zéro, donc il n'y'a pas d'états d'interface, alors (S) tend vers l'unité. Donc, la hauteur de barrière est donnée par la relation de Mott-Schottky.

La valeur de la barrière de potentiel est donc affectée par les différentes techniques de préparation de la surface du semi-conducteur.

## II.6 Courant en polarisation inverse :

La polarisation inverse de la diode Schottky possède aussi quatre mécanismes de transport qui donnent le courant inverse (courant de fuite), (Figure II.10) [77] :

1. Emission Thermoïonique.
2. Emission thermoïonique assistée par effet de champ (TFE).

3. Emission par effet de champ ou effet tunnel pur (FE) ou (TE).
4. Génération dans la zone de déplétion.

Dans le cas de la diode Schottky, l'émission thermoïonique et l'émission thermoïonique assistée par effet de champ sont prépondérantes [78]. L'effet de surface et les défauts peuvent produire un courant de fuite qui s'ajoute à ces quatre mécanismes de transports [79].

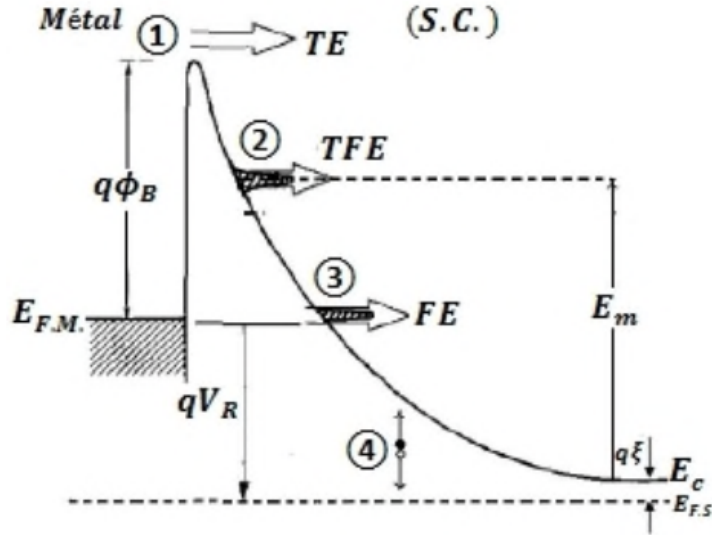


FIGURE II.10 – Mécanismes de transport des charges à travers une barrière Schottky en polarisation inverse

La densité de courant total  $J$  qui traverse la diode Schottky en polarisation inverse est donnée par la différence entre le courant qui passe du semi-conducteur vers le métal  $J_{sm}$  et le courant passant du métal vers le semi-conducteur  $J_{ms}$  [80] :

$$J = J_{sm} - J_{ms} = \frac{qm^*}{2\pi^2\hbar^3} \int_{E_{min}}^{\infty} T(E_x) \left( \int_0^{\infty} (f_m(E) - f_s(E)) dE_{II} \right) dE_x \quad (\text{II.39})$$

$f_s(E)$  et  $f_m(E)$  sont données respectivement par [68] :

$$f_m(E) = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{qV_{Bi} - E + q\zeta}{K_B T}\right)}} \quad (\text{II.40})$$

$$f_s(E) = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{qV_{Bi} - E + q\zeta - qV}{K_B T}\right)}} \quad (\text{II.41})$$

L'équation (II.35) contient deux mécanismes de transport selon les bornes de l'intégrale. En effet, lorsque l'énergie de la particule est supérieure à la barrière Schottky, on est dans le cas de l'émission thermoïonique, et quand c'est l'inverse on est dans le cas de l'effet tunnel.

### II.6.1 Courant d'émission thermoïonique (TE) :

Prépondérant aux faibles tensions. L'émission des charges est fortement dépendante de la température, et la densité de courant peut se déduire à partir de l'équation (II.36) en intégrant sur des

énergies supérieures à la barrière Schottky et en mettant  $T(E_x) = 1$  [80] :

$$J_s = A^* T^2 e^{\frac{-q\phi_B}{K_B T}} \quad (\text{II.42})$$

L'équation (II.39) ne prend pas en compte l'effet Schottky, à savoir la diminution de la hauteur de la barrière causée par l'effet de force image en présence d'un champ électrique. Tenant compte de cet effet, l'équation devient :

$$J_s = A^* T^2 e^{\frac{-q(\Phi_B - \Delta_\phi)}{K_B T}} \quad (\text{II.43})$$

Avec  $\Delta_\phi$  est l'abaissement de barrière de potentiel donné par la formule [69] :

$$\Delta_\phi = \left( \frac{q^3 N_D}{8\pi^2 \epsilon_s^3} (\Phi_B - \zeta + V_R) \right)^{1/4} \quad (\text{II.44})$$

## II.6.2 Courant tunnel :

Caractérisé par le passage des porteurs à travers la barrière par effets quantomécaniques lorsque leur énergie n'est pas suffisante, et lorsque la barrière est suffisamment mince. En effet, lorsque le dopage du semi-conducteur augmente, la courbure de la bande à l'interface s'accroît, et la largeur de la zone de déplétion diminue, ce qui facilite le passage des électrons à travers la barrière.

### II.6.2.1 Formules de Padovani et Stratton :

Une solution analytique approchée de l'équation (II.36) à été donné par Padovani et Stratton [67] sans prendre en considération l'effet de la force image ; deux modes de transport peuvent exister :

#### a) l'émission par effet de champ ou effet tunnel pur (FE)

Seulement dans les semi-conducteurs fortement dopés ou dégénérés et à basses températures et le passage est proche de l'énergie de Fermi du métal, (Figure II.10). La densité de courant d'émission par effet de champ (FE) est donnée par [76, 67] :

$$J_{FE} = A^* \left( \frac{E_{00}}{K_B} \right) \left( \frac{\Phi_B + V_R}{\Phi_B} \right) e^{\left( -\frac{2q\Phi_B^{3/2}}{3E_{00}(\Phi_B + V_R)^{1/2}} \right)} \quad (\text{II.45})$$

#### b) l'émission thermoionique assistée par effet de champ (TFE)

Elle concerne les porteurs chauds franchissant le sommet de la barrière par effet tunnel. La densité de courant d'émission thermoionique assistée par effet de champ (TFE) est donnée par [76, 67] :

$$J_{TFE} = \frac{A^* T}{K_B} \left( \pi E_{00} q \left( V_R + \frac{\Phi_B}{\cosh^2(E_{00}/K_B T)} \right) \right)^{1/2} e^{\left( \frac{-q\phi_B}{E_0} \right)} e^{\left( \frac{qV_R}{\epsilon'} \right)} \quad (\text{II.46})$$

Avec :

$$\epsilon' = \frac{E_{00}}{(E_{00}/K_B T) - \tanh(E_{00}/K_B T)} \quad (\text{II.47})$$

La validité de l'expression de la densité de courant est restreinte (limité) à des tensions de polarisation et des températures vérifiant les conditions :

$$V_R > \Phi_B + \frac{3E_{00} \cosh^2(E_{00}/K_B T)}{2q \sinh^3(E_{00}/K_B T)} \quad (\text{II.48})$$

Et :

$$K_B T > E_{00} \left( \frac{\Phi_B + V_R}{\Phi_B} \right)^{1/2} \quad (\text{II.49})$$

### II.6.2.2 Formule de Tsu et Esaki :

L'équation du courant (II.36) a été développée par Tsu et Esaki [81] d'une façon plus simple, et presque la plus utilisée pour la description du courant tunnel. En supposant que  $T(E)$  ne dépend que de  $E_x$  et en intégrant  $f_m$  et  $f_s$ , le courant tunnel total est donné par l'équation : [81, 82, 83]

$$J_{tun} = \frac{A^* T}{K_B} \int_{E_{min}}^{U_{max}} T(E_x) N(E_x) dE_x \quad (\text{II.50})$$

$N(E_x)$  est la fonction d'offre (supply function) qui reflète la différence dans les nombres d'occupation sur les deux côtés des barrières tunnel [84] définie par :

$$N(E_x) = \int_0^\infty (f_m(E) - f_s(E)) dE_{II} = \ln \left( \frac{1 + e^{(-q\zeta - E_x)/K_B T}}{1 + e^{(-q\zeta - qV - E_x)/K_B T}} \right) \quad (\text{II.51})$$

## II.7 La structure Métal/Oxyde/Semi-conducteur MIS :

### II.7.1 Introduction :

La structure Métal/Isolant/Semi-conducteur *MIS* est une structure très répandue en Micro-électronique et en électronique de puissance car elle constitue une partie fondamentale du transistor (Figure II.11). De plus, la surface des semi-conducteurs est généralement recouverte d'un oxyde (aussi mince qu'il soit) après sa fabrication de manière à ce que ses interfaces métalliques constituent des structures *MIS*. L'épaisseur des oxydes de ce type de structures peut varier de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres.

En pratique, on peut réaliser une structure *MIS* en procédant par les trois étapes suivantes :

- Croissance d'une couche diélectrique sur la surface d'un semi-conducteur.
- Dépôt d'une électrode métallique, (dite grille) sur la surface du diélectrique en question.
- Elaboration sur le semi-conducteur d'un contact ohmique permettant de polariser cette surface diélectrique.

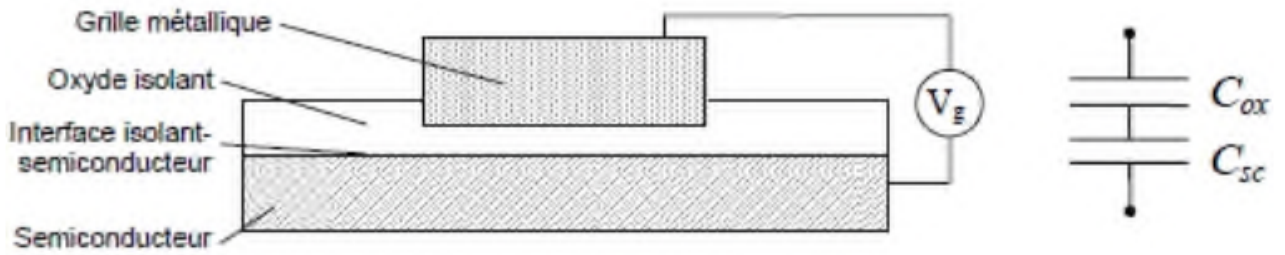


FIGURE II.11 – Structure métal/isolant/semi-conducteur.

La capacité électrique équivalente de la structure correspond à la capacité de l'oxyde  $C_{ox}$  en série avec la capacité créée à l'interface isolant/semi-conducteur  $C_{sc}$ . Elle s'écrit :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{ox}} + 1C_{sc} \quad (\text{II.52})$$

### II.7.2 Diagramme de bandes d'énergie :

Le diagramme de bande de la structure *MIS* doit prendre en compte les niveaux de Fermi de chaque matériau, ainsi que l'effet du champ électrique sur les porteurs dans le semi-conducteur. Nous verrons que la charge dans le semi-conducteur dépend de la densité de porteurs libres, qui est associée à la variation du niveau de Fermi dans la bande interdite, lui même associé au potentiel de surface du semi-conducteur  $V_s$ .

Dans un condensateur, nous pouvons donc écrire :

$$Q_m = -Q_{sc} \quad (\text{II.53})$$

### II.7.3 Influence des travaux de sortie :

Considérons une structure *MIS* avec un semi-conducteur de type-n, dont le travail de sortie  $q\phi_{sc}$  est inférieur à celui du méta  $q\phi_m$  (Figure II.12).

En effet, pour ce cas ( $q\Phi_{sc} < q\Phi_m$ ) il y a une déplétion des électrons à l'interface isolant/semi-conducteur de type-n en court-circuit. Inversement, le cas ( $q\Phi_{sc} > q\Phi_m$ ) il y a une accumulation d'électrons à l'interface isolant/semi conducteur de type-n (même raisonnement pour un semi-conducteur de type-p) [85].

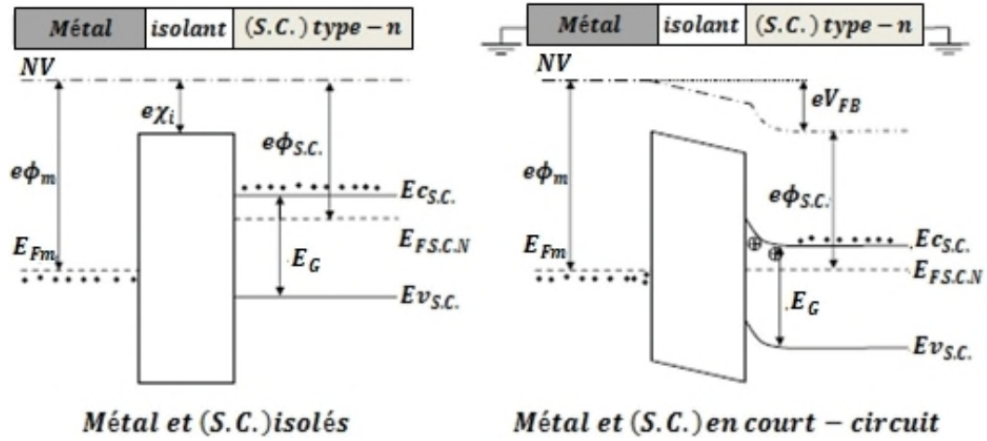


FIGURE II.12 – Diagramme de bandes d'énergie d'une structure *MIS* sur Substrat de type-n pour  $q\Phi_{sc} < q\Phi_m$ .

La tension de bandes plates VFB c'est la tension de grille  $V_g$  à appliquer à la structure pour que les bandes d'énergie soient plates (pas de chute de potentiel entre l'interface et le volume du semi-conducteur), donc le potentiel de surface  $V_s$  est nul.

Si l'isolant est parfait, la tension de bandes plates correspond alors à la différence des travaux de sortie :

$$V_{FB} = \Phi_{msc} = \Phi_m - \Phi_{sc} \quad (\text{II.54})$$

Le travail de sortie pour chaque semi-conducteur donné par :

$$q\Phi_m = NV - E_{Fm} \quad (\text{II.55})$$

$$q\Phi_{sc} = NV - E_F \quad (\text{II.56})$$

$$q\chi = NV - E_c \quad (\text{II.57})$$

Et :

$$\Phi_{Sc.N} = \chi + \frac{E_g}{2q} - \Phi_{Fi} \quad (\text{II.58})$$

$$\Phi_{Sc.P} = \chi + \frac{E_g}{2q} + \Phi_{Fi} \quad (\text{II.59})$$

Où le potentiel  $\Phi_{Fi}$  est défini par :

$$\Phi_{Fi} = E_F - E_{Fi} \rightarrow \Phi_{Fi} = \frac{E_F - E_{Fi}}{q} \quad (\text{II.60})$$

#### II.7.4 Régimes de fonctionnement :

En général quatre régimes de fonctionnement (l'accumulation, la déplétion, l'inversion et la forte inversion) apparaissent lorsqu'une différence de potentiels  $V_g$  est appliquée entre la grille et le substrat d'une structure *MIS*.

Le potentiel de grille  $V_g$  se décompose alors en une somme de différences de potentiels (Figure II.13) :

$$V_g = V_{ox} + V_s + V_{FB} \quad (\text{II.61})$$

Où : ( $V_{ox} = V_g - V_s$ ) est la différence de potentiels supportée par l'oxyde d'épaisseur  $d$ .

$V_s$  : Le potentiel de surface (différence de potentiels entre le substrat et l'interface isolant/ semi-conducteur).

$V_{FB}$  : La tension de bandes plates.

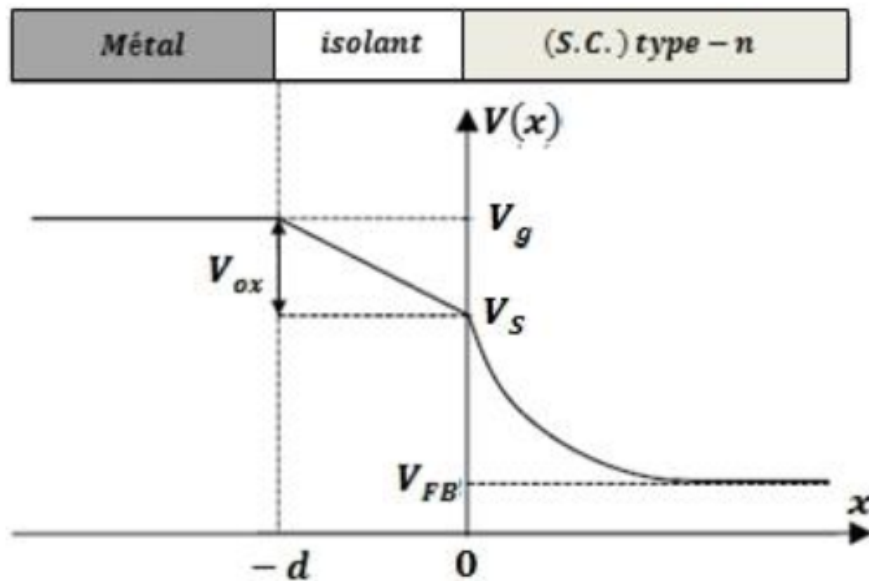


FIGURE II.13 – Potentiels dans une structure MIS en déplétion

##### II.7.4.1 Régime d'accumulation :

Dans ce cas, les porteurs majoritaires sont attirés vers l'interface (*I/S*) de manière à générer une accumulation de porteurs majoritaires au niveau de cette interface. C'est le régime dit d'accumulation.

Pour les semi-conducteurs de type (n) dont les porteurs majoritaires sont les électrons, le régime d'accumulation apparaît pour des tensions ( $V_g > V_{FB}$ ). A l'interface pour le cas des semi-conducteurs dopé (p) dont les porteurs majoritaires sont les trous le régime d'accumulation apparaît pour des tensions ( $V_g < V_{FB}$ ).

La Figure II.14 illustre les diagrammes de bandes d'énergie, la répartition de la charge et du champ électrique dans des structures MIS de type-n et dans une structure MIS de type-p en régime d'accumulation.

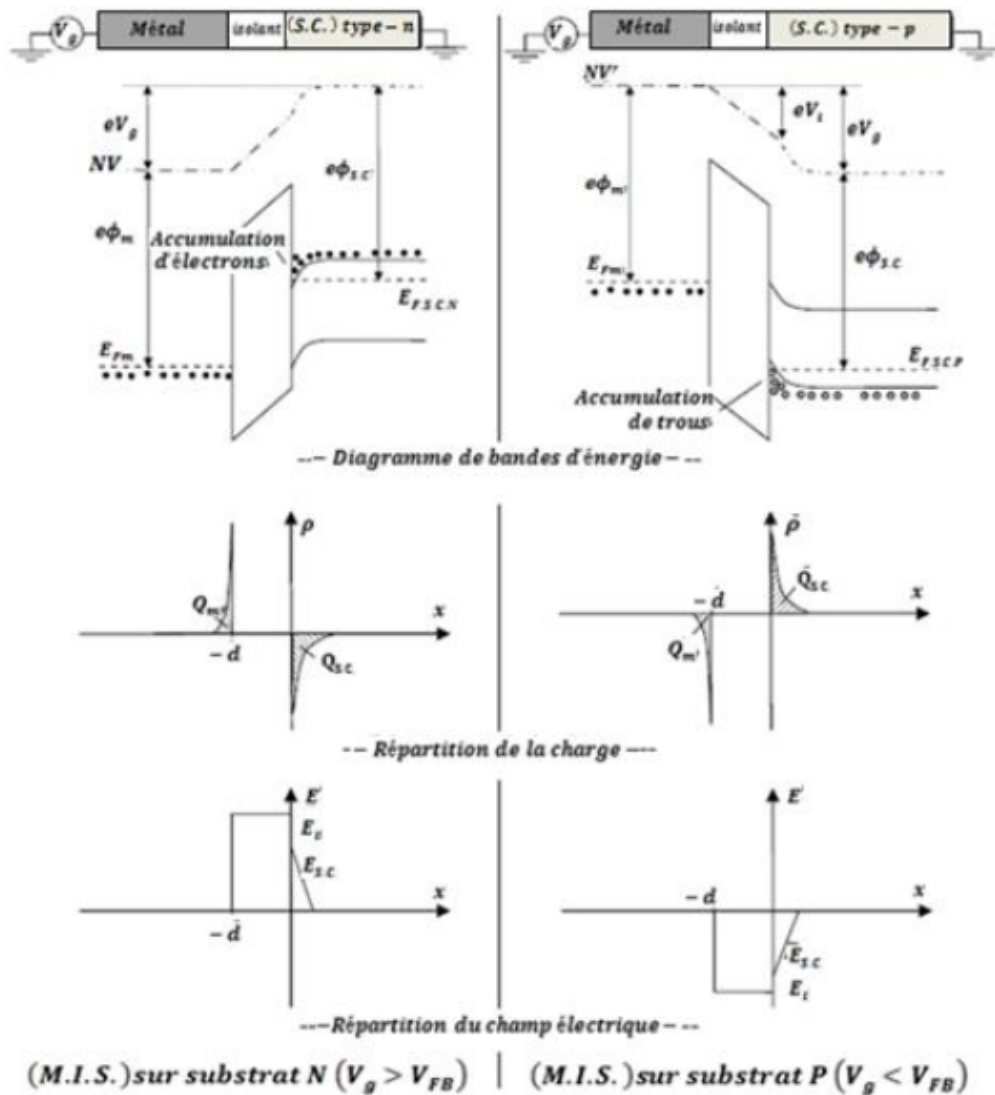


FIGURE II.14 – Structures MIS idéales de type (n) à gauche et de type (p) à droite, en régime d'accumulation

Comme dans un condensateur plan à isolant diélectrique, la charge accumulée coté semiconducteur (interface  $IS$ ) est égale à la charge accumulée sur la grille, coté métal (interface  $MI$ ) :

$$Q_m = -Q_{sc} = \frac{\epsilon_{ox}}{d} V_g [C.M^{-2}] \quad (II.62)$$

Avec :

$\epsilon_{ox}$  : La permittivité diélectrique de l'oxyde.

$d$  : L'épaisseur de l'oxyde.

Etant donné que les porteurs sont accumulés au niveau de l'interface ( $IS$ ), dans une première



approximation, la capacité de cette interface en question peut être négligée devant la capacité de la grille ( $MI$ ) équivalente de la structure s'écrit alors (II.53) :

$$\frac{1}{C} \approx \frac{1}{C_{ox}} \quad (\text{II.63})$$

#### II.7.4.2 Régime de bandes plates :

Ce régime de bandes plates est manifesté lorsque le potentiel de surface à l'interface ( $IS$ ) est nul ( $V_s = 0$ ).

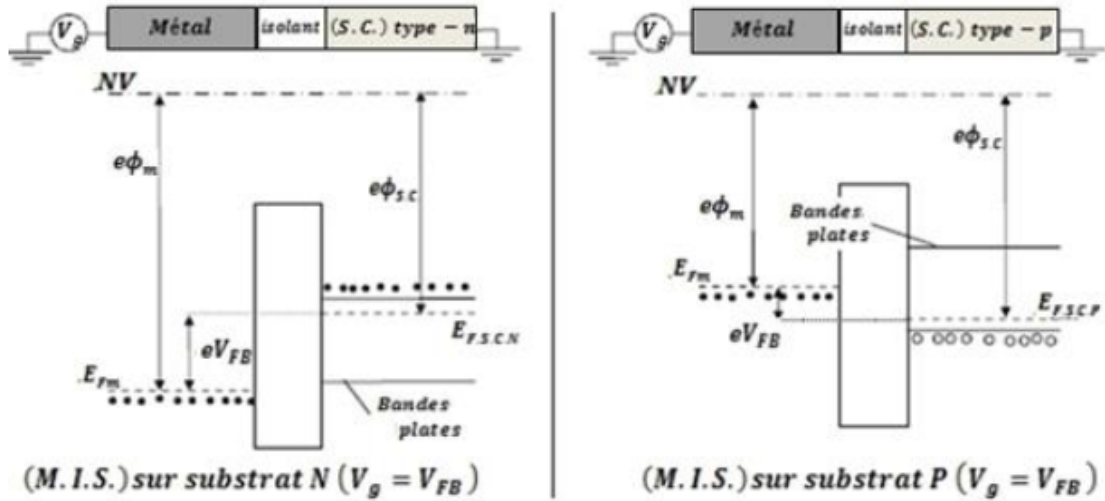


FIGURE II.15 – Structures MIS idéales en régime de bandes plates

Dans le cas idéal, l'absence de charge de charges à l'interface de l'isolant va donc générer une chute de potentiel nulle à l'intérieur de l'isolant ( $V_i = 0$ ). La tension de grille définie par l'équation (II.66) est ainsi égale à la tension de bandes plates (II.54) :

$$|V_g| = |V_{FB}| = |\Phi_{msc}| = |\Phi_m - \Phi_{sc}| \quad (\text{II.64})$$

Cependant on peut définir la capacité propres à ces bandes plates par :

$$\frac{1}{C_{FB}} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{L_D}{\varepsilon_{sc} S} \quad (\text{II.65})$$

Avec :

$S$  : La surface de grille.

$\varepsilon_{sc}$  : La permittivité diélectrique du semi-conducteur.

$L_D$  : Longueur de Debye.

La longueur de Debye ( $L_D$ ), correspondant à la longueur de diffusion des porteurs à l'intérieur du semi-conducteur sous l'effet de la discontinuité de l'interface ( $IS$ ) [86] :

$$L_D = \left( \frac{\varepsilon_{sc} K_B T}{q^2 N_D} \right)^{1/2} \quad (\text{II.66})$$

II.7.4.3 Régime de déplétion :

En polarisant la structure (MIS), au-delà de la tension ( $V_{FB}$ ), les porteurs majoritaires sont repoussés de l'interface (IS) d'épaisseur  $W$  à l'intérieur du semi-conducteur. Ce comportement qui correspond ainsi à une *déplétion* des porteurs majoritaires au niveau de l'interface (IS) va définir le régime de *déplétion*.

La ( Figure II.16) illustre le diagramme de bandes d'énergie, l'évolution de la charge et la répartition du champ électrique à l'intérieur d'une structure MIS idéale sur substrat de type-n et dans une structure MIS idéale sur substrat de type-p en régime de déplétion.

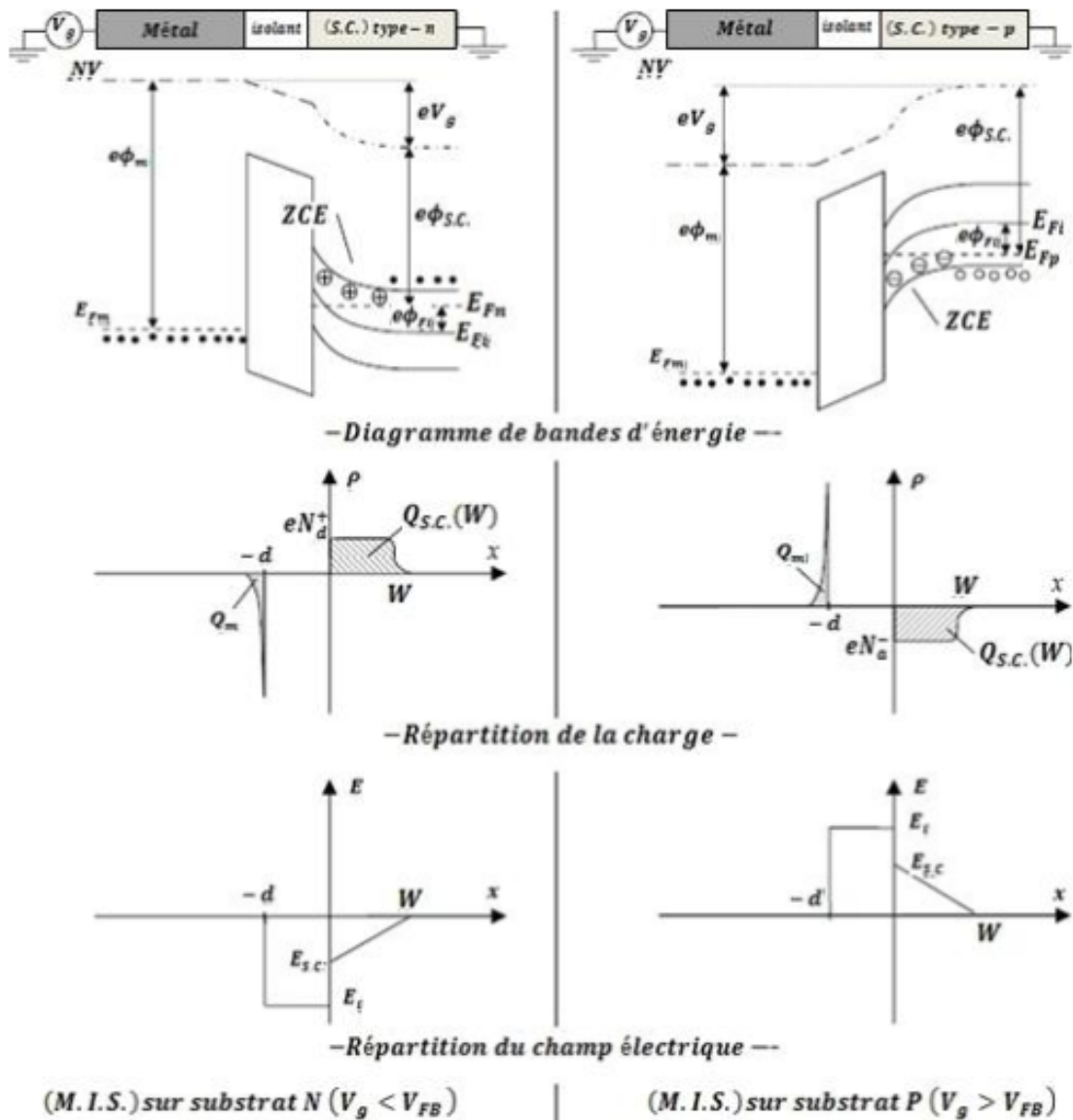


FIGURE II.16 – Structures MIS idéales en régime de déplétion

La ZCE formée à l'interface (IS) va porter une charge  $Q_{s.c.}$  qui provient essentiellement des dopants du semi-conducteur. La répartition des dopants étant considérée comme homogène, la répartition de la charge dans la ZCE est considérée constante dans tout le semi-conducteur. La quantité de charge

à l'intérieur du semi-conducteur décrite dans le régime de déplétion est donnée par :

$$Q_{sc}(W) = -qN_D W \quad (\text{II.67})$$

Avec :

$N_D$  : La concentration des dopants dans le semi-conducteur.

$W$  : L'épaisseur de la *ZCE*.

En régime de déplétion, la *ZCE* est assimilable à une capacité additionnelle  $C_{sc}(W)$  ajoutée au niveau de l'interface (*IS*) et qui varie en fonction de la largeur ( $W$ ). La capacité équivalente de la structure (*MIS*) (II.63) s'écrit alors :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{\varepsilon_{sc} W} \quad (\text{II.68})$$

La charge totale de la zone désertée devient donc maximale pour une largeur de cette *ZCE* est maximum.

La valeur maximale de cette largeur de la *ZCE* vaut alors [85] :

$$W_{max} = \left( \frac{2\varepsilon_{sc}}{qN} 2\phi_{Fi} \right)^{1/2} \quad (\text{II.69})$$

Nous définirons alors la quantité de charge maximale dans la *ZCE* due aux dopants du semiconducteur par (II.67) :

$$Q_W = -qN_D W_{max} \quad (\text{II.70})$$

#### II.7.4.4 Régime d'inversion et de forte inversion :

Appliquons une tension fortement négative, elle a pour effet d'attirer les porteurs minoritaires vers la surface du semi-conducteur, la densité de ces trous sur une mince couche à la surface du semi-conducteur deviendra alors supérieure à la densité des électrons, on dit qu'il y a formation d'une couche d'inversion à la surface, on dira qu'il y a une forte inversion si le potentiel de surface est égal à  $2\phi_{Fi}$  (Figure II.17).

La ( Figure II.17) présente le diagramme de bandes d'énergie, la répartition de la charge et la répartition du champ électrique dans une structure *MIS* idéale sur substrat de type-n et dans une structure *MIS* idéale sur substrat de type-p en régime d'inversion .

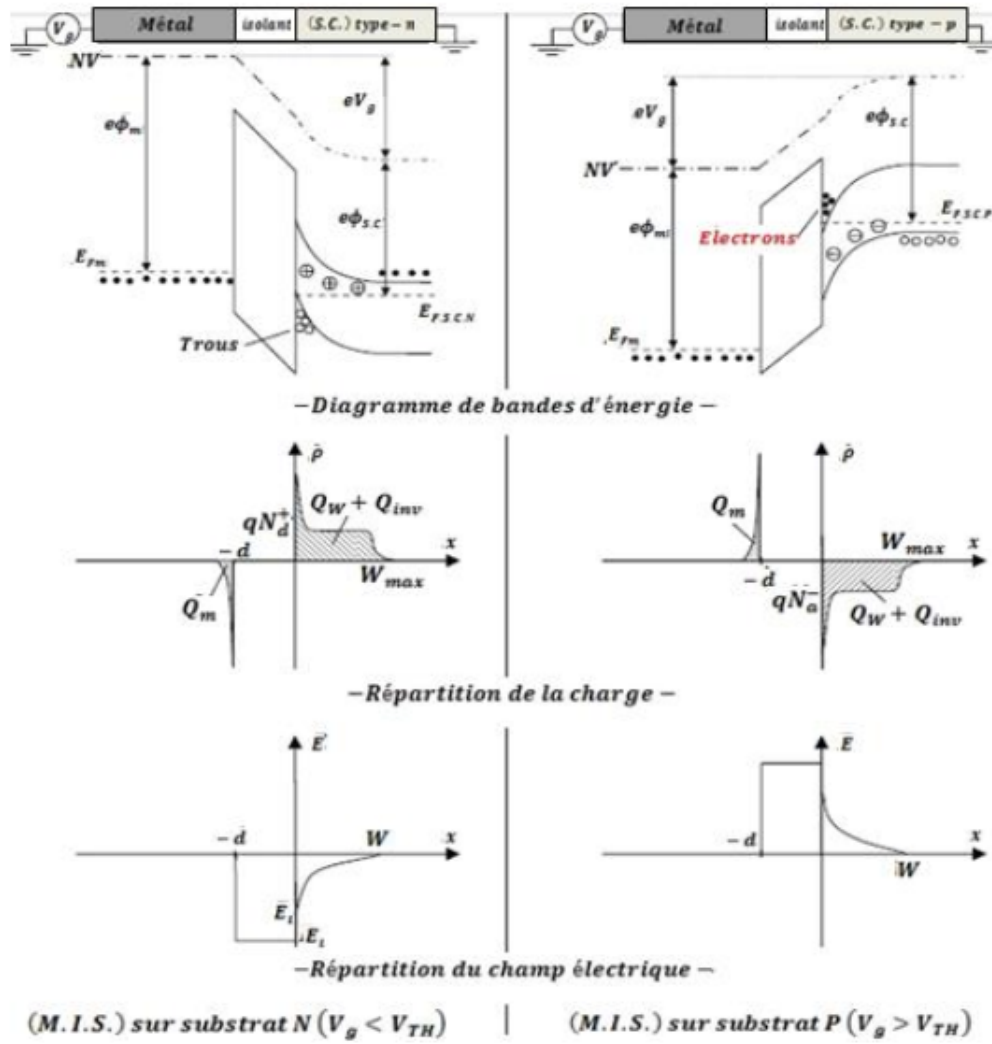


FIGURE II.17 – Structures MIS idéales en régime d'inversion

En régime d'inversion, la charge à l'intérieur du semi-conducteur est la somme des charges issues des dopants du semi-conducteur  $Q_W$  (II.70) dans la ZCE et des porteurs minoritaires accumulés à l'interface isolant/semi-conducteur  $Q_{inv}$ .

$$Q_{sc} = Q_W + Q_{inv} \quad (II.71)$$

On à :

$$C_{sc} = -\frac{dQ_{sc}}{dV_s} = -\frac{dQ_W}{dV_s} - \frac{dQ_{inv}}{dV_s} \quad (II.72)$$

Avec :

$$Q_W = -qNW$$

$$C_W = -\frac{dQ_W}{dV_s}$$

La capacité de l'interface  $C_{sc}$  est maximale en régime d'inversion, car la largeur de la ZCE est maximale  $W = W_{max}$  de (II.69). La capacité totale de la structure (II.52) est décrite alors par

l'équation (II.78) (Figure II.18) :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_W + C_{inv}} \quad (\text{II.73})$$

Avec :

$C_{ox}$  :La capacité de l'oxyde.

$C_W$  :Capacité due à la *ZCE*

$C_{inv}$  :Capacité due aux porteurs minoritaire accumulés à l'interface (*IS*)

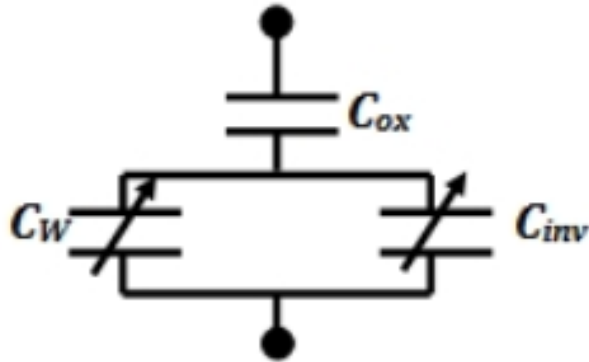


FIGURE II.18 – Schéma équivalent de la structure *MIS*.

### III.1 Introduction :

Le fonctionnement de la diode *Schottky* est décrit généralement par la caractéristique ( $I - V$ ), cette caractéristique dépend de plusieurs paramètres électriques, tels que la résistance série  $R_s$ , la hauteur de barrière  $\Phi_B$ , et le facteur d'idéalité  $\eta$ . La détermination et la connaissance, avec grande précision, de ces derniers, permet de comprendre et d'expliquer certains phénomènes électriques dans ces jonctions.

Nous présentons dans ce chapitre d'une part notre travail de simulation des caractéristiques électriques courant-tension en polarisation directe et inverse de la structure *MS* (*Au/n - ZnO*) avec et sans la couche d'interface *TiO<sub>2</sub>*, l'effet de la couche interfaciale a été étudié.

D'une autre part, les techniques d'extraction des principaux paramètres cités plus haut ont été développées, à s'avoir la méthode Standard (I-V) [87].

### III.2 Partie1 : Description du logiciel de simulation :

#### III.2.1 Introduction :

La simulation fournit un lien entre le monde expérimental et le monde théorique comme le montre la ( Figure III.1), elle complète la théorie et l'expérimental et construit la réalité physique.



FIGURE III.1 – le rôle de simulation.

Les courbes( nos résultats) présentées dans ce travail ont été réalisées en utilisant le logiciel de simulation Atlas Silvaco.

### III.2.2 Description du logiciel :

Silvaco (Silicon Valley Corporation) est une société Américaine, ayant son siège à Santa Clara en Californie. Elle est un des principaux fournisseurs de chaînes professionnelles de logiciels de simulation par éléments finis et de conception assistée par ordinateur pour les technologies de l'électronique TCAD (Technology Computer Aided Design). Ces outils sont employés par les compagnies de micro-électronique dans le domaine de la recherche, du développement et de la conception de dispositifs, il est constitué d'une gamme d'outil de simulation formant ce qu'on appelle la VWF (Virtuelle Wafer Fabrication) [88]. Le logiciel ATLAS, appartient à la famille de logiciels de la société SILVACO. L'outil de simulation ATLAS est spécialement conçu pour la modélisation bidimensionnelle et tridimensionnelle des dispositifs semi-conducteurs. Il possède une bibliothèque regroupant des matériaux prédéfinis comme il permet à l'utilisateur de définir d'autres matériaux de son choix. Il est capable de prédire les caractéristiques électriques de la plupart des composants à semiconducteurs. Il donne aussi des informations sur les phénomènes physiques internes associés au fonctionnement des dispositifs (concentration des porteurs, les lignes du courant, le champ électrique, ...) [89].

Ceci est réalisé en résolvant numériquement l'équation de Poisson et les équations de continuité des électrons et des trous en un nombre fini de points formant le maillage de la structure définie par l'utilisateur ou par le programme.

La simulation réalisée sous ATLAS est composée de deux parties : Une partie de traitement numérique (méthode d'intégration, de discrétisation...). Une partie formée des modèles physiques des composants les plus courants : modèles de recombinaison (Shockley Read Hall), d'ionisation par impact (Pearson et Monte Carlo), ainsi le modèle de mobilité, et les statistiques de Fermi-Dirac et Boltzmann [88]. ATLAS permet de simuler le comportement électrique d'un composant semi-conducteur créé et modélisé comme par exemple une diode ou un transistor. Le composant étudié est représenté comme une structure maillée ou chaque nœud a des propriétés qui lui sont associées telles que le type de matériau, le type de dopage, la concentration du dopant, etc.

### III.2.3 Principe de la simulation numérique :

L'étude de la plus part des dispositifs à semi-conducteurs est basée sur la résolution simultanée de l'équation de Poisson et de l'équation de continuité. Avec pour problématique la détermination d'un grand nombre d'inconnues : le potentiel, les concentrations d'électrons et de trous, le champ électrique, les densités de courant, etc. Ces grandeurs physiques internes évoluent au sein du composant dans le temps et l'espace. Elles apparaissent sous une forme discrétisée, comme une suite d'éléments finis. Sous cette condition, les équations traitées dans ces simulateurs peuvent être résolues de façon dynamique en tout point.

### III.2.4 Les étapes de simulation avec Atlas :

Il existe cinq groupes de commandes, ces groupes doivent être organisés correctement lors de la réalisation d'un programme de simulation (Figure III.2). Si l'ordre n'est pas respecté, un message d'erreur apparaît et le programme ne s'exécute pas d'une façon correcte. Par exemple, si les paramètres ne sont pas placés dans l'ordre, le simulateur ne les prend pas en compte .

Group		Statements
1. Structure Specification	————	MESH REGION ELECTRODE DOPING
2. Material Models Specification	————	MATERIAL MODELS CONTACT INTERFACE
3. Numerical Method Selection	————	METHOD
4. Solution Specification	————	LOG SOLVE LOAD SAVE
5. Results Analysis	————	EXTRACT TONYPLOT

FIGURE III.2 – Les étapes de simulation avecAtlas

La modélisation à été faite avec le logiciel l'origine qui nous permet l'extraction des principaux paramètres telques la hauteur de la barrière, le facteur didéalité et la réséstance serie.

### III.2.5 Présentation de logiciel Origine :

Origin, le logiciel d'analyse et de visualisation de données expérimentales :

Origin rassemble, en une solution fiable et puissante, une palette d'outils de traitement, d'analyse, de visualisation et d'automatisation qui vous faciliteront la vie au quotidien.

C'est un outil complet d'analyse de données et de mise en forme graphique fournissant tout un éventail de fonctionnalités (analyse de pics, ajustement de courbes, statistiques...) permettant de satisfaire aux exigences de qualité et aux besoins spécifiques de la communauté scientifique (chercheurs, ingénieurs, techniciens...). Il existe sous deux versions, Origin Standard, offrant les fonctionnalités essentielles, et Origin Pro, pour une utilisation plus poussée.

Origin Standard vous permet de vous concentrer sur votre travail plutôt que sur la maîtrise complète du logiciel. Grâce à sa large palette d'outils, vous obtiendrez, en quelques clics, votre analyse sans avoir à manipuler vos données cellule par cellule.

Origin Pro propose les mêmes fonctionnalités qu'Origin Standard, complétées d'une palette d'outils plus avancés en analyse de pics, ajustement de courbe et de surface, statistiques, traitement du signal et manipulation d'image.



FIGURE III.3 – Originepro 8.1



### III.3 Caractérisation courant-tension des structures MS et MIS :

#### III.3.1 La structures MS (Au/n-ZnO) :

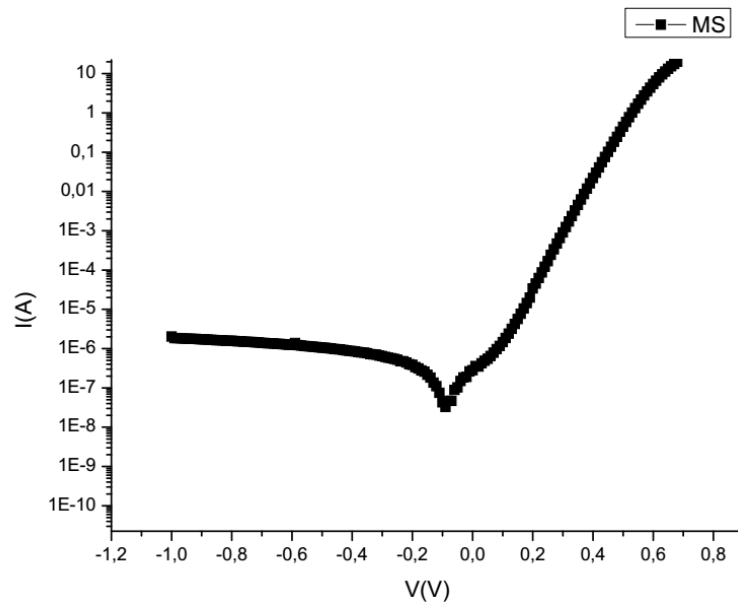


FIGURE III.4 – Simulation de la caractéristique courant-tension à l'échelle semi-log des diodes MS (Au/n-ZnO) à température ambiante.

La courbe de la caractéristique courant-tension (I-V) à  $T = 300$  K représentée sur la (figure III.4) a été simulée avec le logiciel Atlas Silvaco.

Nous constatons d'après l'allure de courbe (I-V) qu'il ya deux parties distinctes :

- Polarisation directe  $[-0,1$  V à  $0,7$  V] : nous constatons deux régions ; la première région est une région avec une courbe de forme linéaire , et la deuxième région est une courbure qui est dûe à l'existence de la résistance série.
- Polarisation inverse : dans  $[-1,0$  V à  $-0,1$  V] nous constatons un courant inverse qui tend vers la linéarité.

Pour réduire ce courant inverse qui est considéré comme parasite on a opté pour l'insertion d' une couche d'isolant ( $TiO_2$ ), entre métal ( $Au$ ) et le semi conducteur  $ZnO$  (le substrat).

Une autre courbe de la structure MIS ( $Au/TiO_2/n - ZnO$ ) a été simulée et que nous représentons sur la (figure III.5)

### III.3.2 La comparaison des deux structures MS et MIS à 100 nm :

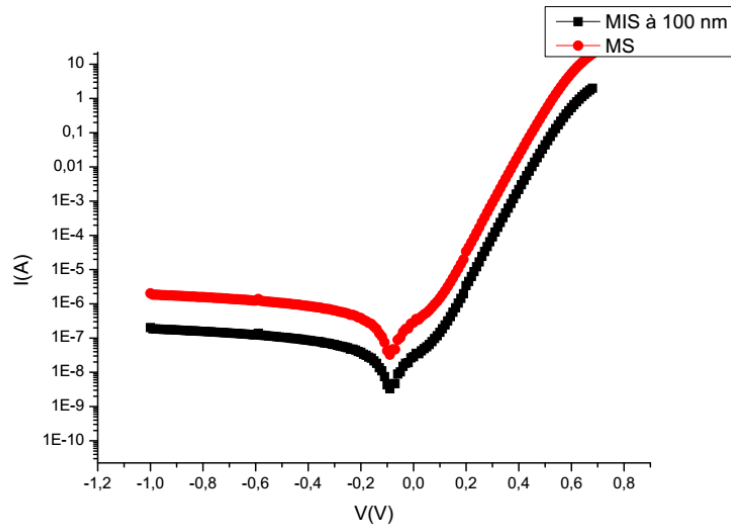


FIGURE III.5 – Simulation de la caractéristique courant-tension à l'échelle semi-log des diodes *MS* ( $Au/n - ZnO$ ) et *MIS* ( $Au/TiO_2/n - ZnO$ ) à 100 nm à température ambiante.

Nous remarquons que les deux structures ont la même allure, la courbe de la structure *MIS* décalée vers le bas dans les deux polarisations.

- Le courant inverse a diminué d'une façon considérable, et va vers la saturation ( une bonne solution à notre probleme).
- Il ya une démenution du courant directe qui est dû à l' augmentation de la hauteur de la barrière.

## III.4 Partie 2 : Techniques d'extraction des paramètres homogènes dans les diodes Schottky :

La caractéristique électrique courant-tension en polarisation directe nous permet d'extraire le facteur d'idéalité  $\eta$ , la hauteur de la barrière  $\Phi_B$  et la résistance série  $R_s$ . La détermination de ces grandeurs s'obtient en utilisant plusieurs méthodes. Dans ce travail nous avons utilisé la méthode Standard.

### III.4.1 Méthode Standard (I-V) :

La méthode Standard (I-V) est une méthode d'extraction des paramètres homogènes tels que le facteur d'idéalité  $\eta$ , et la hauteur de la barrière  $\Phi_B$  en utilisant la partie linéaire des caractéristiques électriques ( $\ln I - V$ ) en polarisation directe (voir Figure III.6). En fait cette méthode suppose un contact parfait (idéal) entre le métal et le semi-conducteur. Le calcul du facteur d'idéalité  $\eta$  et la hauteur de la barrière  $\Phi_B$  ce fait par identification de la mesure du courant direct traversant la diode avec la relation physique reliant la tension appliquée et le courant crée par effet thermoïonique :

$$I = I_S \left[ e^{\left( \frac{q(V - R_s I)}{\eta K T} \right)} \right] \quad (\text{III.1})$$

Dans le cas des faibles tensions (région linéaire) de la polarisation directe le terme ( $R_s I$ ) est négligeable devant la tension ( $V$ ), avec ( $V \gg KT/q$ ), l'équation (III.1) devient alors :

$$I = I_s e^{\left(\frac{qV}{\eta kT}\right)} \quad (III.2)$$

D'où :

$$I_s = A^* T^2 A e^{\left(\frac{-q\phi_B}{KT}\right)} \quad (III.3)$$

Aussi :

$$A^* = \frac{4\pi K^2 m^*}{h^3} \quad (III.4)$$

Cette méthode consiste à faire un fit linéaire du courant direct de la caractéristique ( $\ln I-V$ ) avec le logiciel Origin. On choisit la région qui présente plus de linéarité pour le calcul du fit linéaire. (Figure III.6)

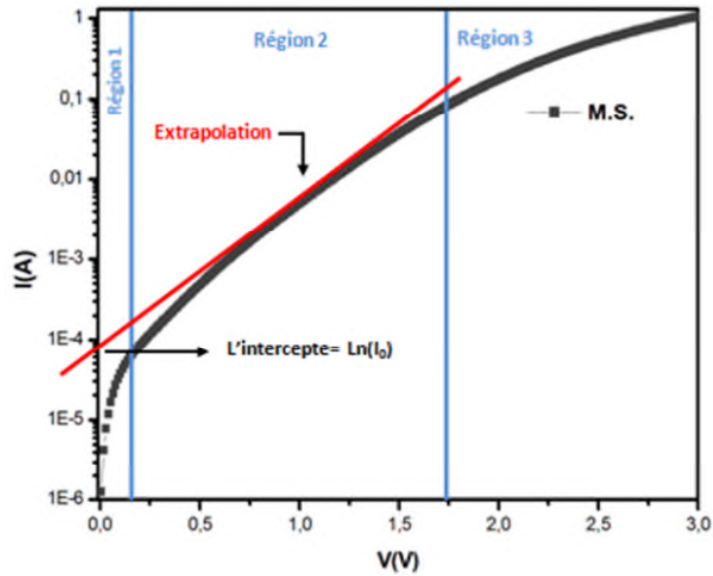


FIGURE III.6 – Représentation typique des différentes régions de la caractéristique ( $\ln I-V$ ) d'une diode Schottky, en polarisation directe.

Par conséquent, un fit linéaire de la partie linéaire de la courbe  $\ln I = f(V)$  nous donne une équation de la forme  $y = a + b \cdot x$ , avec 'a' est l'intercepte du fit, qui correspond à la valeur de courant de saturation ( $I_0$ ), par contre le facteur d'idéalité  $\eta$  (voir Figures III.7 et III.8), est donné par la valeur de 'b' qui représente la pente 'le Slope' du fit linéaire. Le calcul du facteur d'idéalité  $\eta$  est donné par l'équation( III.5).

$$\eta = \frac{q}{KT} \frac{dV}{d(\ln I)} = \frac{q}{KT} \frac{1}{2.303b} \quad (III.5)$$

$$\eta = \frac{q}{KT} \frac{1}{2.303 * Slope} \quad (III.6)$$

La hauteur de la barrière est calculée par la relation :

$$\Phi_B = \frac{q}{KT} \ln \left( \frac{Surface T^2 A^*}{I_0} \right) \quad (III.7)$$

Avec :

$I_0$  : Le courant de saturation.

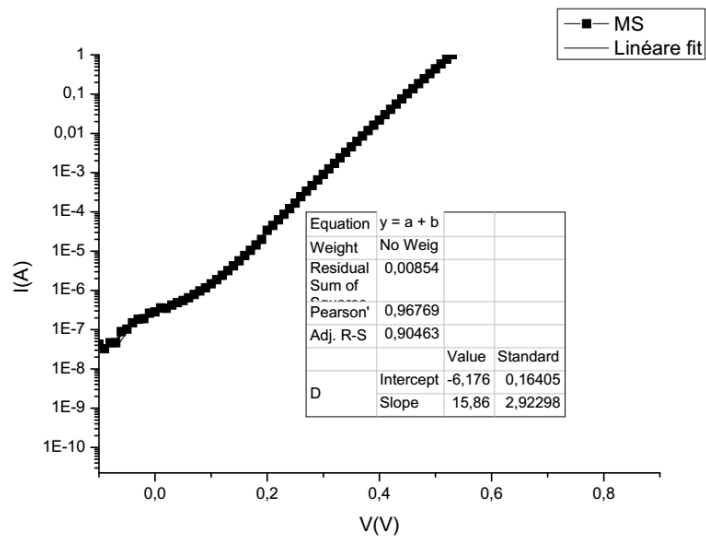


FIGURE III.7 – Extraction du facteur d'idéalité  $\eta$  de la structure  $MS$  ( $Au/n-ZnO$ ) par la méthode Standard (I-V) à  $T=300^\circ k$ .

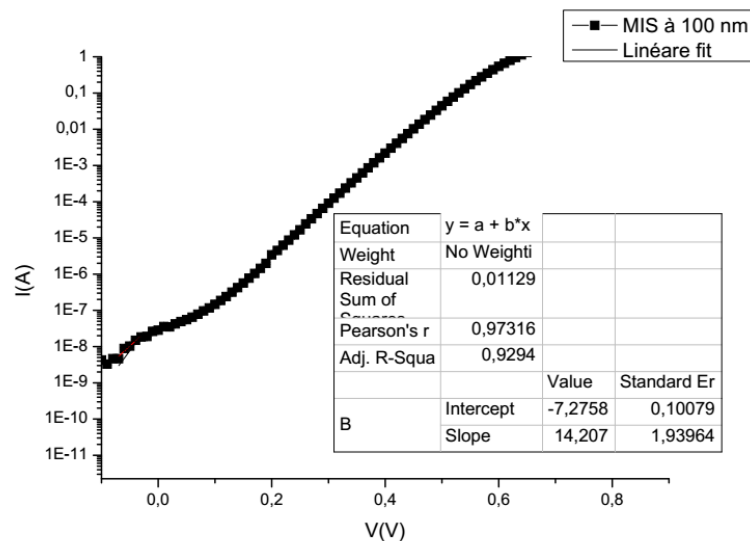


FIGURE III.8 – Extraction du facteur d'idéalité  $\eta$  de la structure  $MIS$  ( $Au/TiO_2/n - ZnO$ ) par la méthode Standard (I-V) à  $T=300^\circ k$ .

Les valeurs obtenues par cette méthode sont donc résumées dans le Tableau III.1 :

TABLEAU III.1 – Paramètres électriques des structures *MS* et *MIS* respectivement extrait par la méthode Standard (I-V)

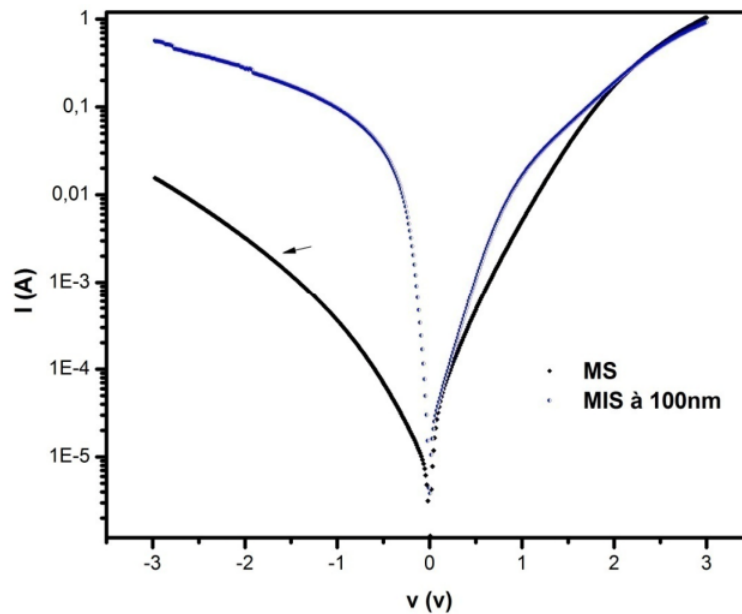
structure	$I_0$ (A)	$\eta$ (I-V)	$\Phi_B$ (I-V) (ev)
<i>MS</i>	$5.62.10^{-8}$	1.05	0.71
<i>MIS</i>	$5.56.10^{-9}$	1.18	0.78

les valeurs obtenues de  $\eta$  et  $\phi_b$  nous confirme bien notre interprétation du décalage de la couche *MIS* au dessous de *MS* qui est dû à l'augmentation de la hauteur de la barrière (0.78 pour *MIS* et 0.71 pour *MS*). De même pour l'augmentation du facteur d'idéalité (1.18 pour *MIS* et 1.05 pour *MS*) cela prouve qu'on s'est éloigné du cas idéal. Car la couche d'isolant est omniprésente, il y a toujours une couche d'isolant native.

### III.5 L'effet du substrat dans les structures MIS :

Un autre travail [74] a été fait :

En remplaçant le *ZnO* par un autre semi-conducteur qui est le *GaAs* voir la (figure III.9).


 FIGURE III.9 – Les caractéristiques électriques (I-V) simulées en polarisation directe et inverse à l'échelle semi-log à température 300°K des structures *MS* et *MIS* (*Au/TiO<sub>2</sub>/n - GaAs*).

En fait, les caractéristiques électriques (I-V) des différentes structures élaborées à savoir la structure *MS* (*Au/n-GaAs*) et la structure *MIS* (*Au/TiO<sub>2</sub>/n - GaAs*) avec l'épaisseurs d'oxyde de *TiO<sub>2</sub>* (100 nm), ont été étudiées en polarisation directe et inverse sous une tension variant de -4V à +4V à température ambiante ( $T=300$  °K), voir (Figure III.9)

Nous constatons d'après cette (Figure III.9) représentative de la variation du courant ( $I$ ) en fonction de la tension ( $V$ ) à l'échelle semi-logarithmique et à une température ( $T=300$ °K) que l'allure de la courbe de la caractéristique (I-V) manifeste un comportement redresseur pour la structure *MS*, par contre les structures *MIS* révèlent plutôt un comportement ohmique. En fait, on observe, d'une part, que les courbes des structures *MIS* sont positionnées au-dessus de la structure *MS* et, d'une autre part, on constate une augmentation anormale et « inattendue » du courant inverse dans ces structures

*MIS*. Ce changement de comportement est nouveau et contraire à la littérature, car habituellement la couche d'oxyde a pour effet de réduire le courant [90, 91, 92].

En fait, ce phénomène d'augmentation du courant inverse est expliqué par la simulation par le transport des électrons par les effets tunnels direct et local, qui sont les principaux modèles de transport dominants dans nos structures. En effet, d'un côté l'effet tunnel direct est dû à la forte concentration des porteurs de charge qui est de l'ordre de  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  dans nos structures. D'un autre côté, l'effet tunnel local qui est causé par différents défauts à savoir les défauts d'interface entre la couche de l'oxyde et le substrat ( $TiO_2/n - GaAs$ ), les pièges d'électrons, les défauts intrinsèques du dioxyde de titane  $TiO_2$  surtout lorsqu'il est utilisé sur une surface comme celle de l'arséniure de gallium GaAs qui présente elle-même ses propres défauts intrinsèques [93] et les lacunes d'oxygène résiduelles. Ces effets sont responsables de la conduction par saut d'électrons [94, 95].

D'après les résultats de la structure  $Au/TiO_2/n - GaAs$ , nous constatons que malgré les défauts intrinsèques de l'oxyde  $TiO_2$  et malgré la largeur de sa bande interdite mais il présente de meilleurs résultats lorsqu'il est déposé sur d'autre type de substrat autre que le GaAs. Nous concluons que l'augmentation du courant dans la structure  $Au/TiO_2/n - GaAs$  est principalement due à la qualité de surface sur laquelle croit l'oxyde de  $TiO_2$ . En fait, dans les oxydes high-k, les défauts sont en général lié à un déséquilibre de concentration en Oxygène « une non-stœchiométrie » ou à la présence d'impuretés. La présence de lacunes à tendance à favoriser la diffusion de l'Oxygène et donc l'oxydation du Gallium ou de l'Arséniure à l'interface. Par ailleurs, les défauts peuvent être à l'origine d'une apparition d'états électroniques à l'intérieur de la bande interdite de l'oxyde de  $TiO_2$  et qui peuvent piéger les charges occasionnant ainsi un déplacement.

La structure	Facteur d'idéalité (n)	
	Standard Exp	Sim
<b>MS (diode idéale)</b>	-	<b>1.10</b>
<b>MS (diode réelle)</b>	<b>4.14</b>	<b>4.16</b>
<b>MIS (<math>\delta = 100nm</math>)</b>	<b>3.92</b>	<b>3.92</b>

FIGURE III.10 – Les valeurs expérimentales et simulées du facteur d'idéalité.

### III.6 Conclusion :

- Augmentation anormale et inattendue du courant directe et inverse avec le même isolant ( $TiO_2$ ) mais sur un autre substrat ( $GaAs$ ).
- On remarque aussi que la diode est plutôt homique (symétrique).
- On est arrivé à dire que donne ce cas on à affaire à un fonctionnement de deux (2) diodes.
- L'utilisation du  $TiO_2$  avec le  $GaAs$  dans une augmentation considérable du courant direct et inverse ....
- L'utilisation du  $ZnO$  comme substrat réduit bien le courant inverse sans changer l'allure de la courbe.

## CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail portait sur l'élaboration et la caractérisation électrique des structures *MS* et *MIS* à base de  $TiO_2$  à température ambiante.

L'effet de matériau  $TiO_2$  à haute permittivité « high-k » comme isolant dans chacune des structures  $Au/n - ZnO$  et  $Au/TiO_2/n - ZnO$  a été mis en évidence par la simulation utilisant le logiciel Atlas Silvaco.

La structure *MIS* ( $Au/TiO_2/n - ZnO$ ) avec l'épaisseur de l'oxyde  $TiO_2$  de 100 nm réduit bien le courant inverse sans changer l'allure de la courbe.

L'utilisation du  $TiO_2$  avec le GaAs type n comme substrat révèle un comportement plutôt ohmique (non redresseur). Cette augmentation du courant inverse est anormale ou plutôt inattendue. Ce changement de comportement est nouveau et contraire à la littérature, car habituellement la couche de l'isolant réduit le courant.

Le phénomène d'augmentation du courant inverse est attribué selon les résultats de notre simulation aux phénomènes de transport des électrons par les deux effets tunnels direct et local, qui sont les seuls modèles de transport dominants dans les structures traitées. En effet, d'un côté, l'effet tunnels direct et local, qui sont les seuls modèles de transport dominants dans les structures traitées. En effet, d'un côté, l'effet tunnel direct est dû à la forte concentration des porteurs de charge qui est de l'ordre de  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  révélée dans nos structures. D'un autre côté, l'effet tunnel local qui est causé par différents défauts, à savoir les défauts d'interface ( $TiO_2/n - GaAs$ ), les pièges d'électrons, les défauts intrinsèques du dioxyde de Titane  $TiO_2$  une fois déposé sur une surface d'Arséniure de Gallium  $GaAs$  qui présente elle-même des défauts intrinsèques et les lacunes d'Oxygène à l'origine de la conduction par saut des électrons (Hopping conduction).

Les valeurs du facteur d'idéalité ( $\eta$ ) des structures  $Au/n - ZnO$  et  $Au/TiO_2/n - ZnO$  étudiées sont très proches de l'unité qui est la caractéristique de la diode idéale (ou  $\eta = 1$ ).

La hauteur de la barrière, dans les structures *MS* ( $Au/n - ZnO$ ) est réduite par rapport à celle de la structure *MIS*, ce qui explique l'augmentation du courant dans les structures *MS* par rapport aux structures *MIS* ( $Au/TiO_2/n - ZnO$ ). Ce résultat est en contradiction avec les résultats trouvés

dans la structure ( $Au/TiO_2/n - GaAs$ ) en raison de l'existence des différents types de défauts. C'est l'inconvénient majeur du  $TiO_2$  en contact avec un matériau de haute mobilité comme le  $GaAs$ .

En terme de perspectives, il serait très prometteur de procéder à des études de ce types de structures ( $MIS$ ) ayant pour principal objectif :

- d'étudier l'effet de la température sur une structure  $MIS$  .
- d'étudier l'effet de la lumière sur une structure  $MIS$ .



- [1] Nevill Francis Mott. Note on the contact between a metal and an insulator or semi-conductor. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 34, pages 568–572. Cambridge University Press, 1938.
- [2] AM Cowley and SM Sze. Surface states and barrier height of metal-semiconductor systems. *Journal of Applied Physics*, 36(10) :3212–3220, 1965.
- [3] C Tejedor, F Flores, and E Louis. The metal-semiconductor interface : Si (111) and zinblende (110) junctions. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 10(12) :2163, 1977.
- [4] LJ Brillson. The structure and properties of metal-semiconductor interfaces. *Surface Science Reports*, 2(2) :123–326, 1982.
- [5] Lo J Brillson. Chemical reaction and charge redistribution at metal–semiconductor interfaces. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 15(4) :1378–1383, 1978.
- [6] Volker Heine. Theory of surface states. *Physical Review*, 138(6A) :A1689, 1965.
- [7] David L Pulfrey. Mis solar cells : A review. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 25(11) :1308–1317, 1978.
- [8] John Pointet. *Elaboration et caractérisation de structures métal-isolant-métal à base de TiO<sub>2</sub> déposé par Atomic Layer Deposition*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes, 2015.
- [9] Douglas A Buchanan. Scaling the gate dielectric : materials, integration, and reliability. *IBM journal of research and development*, 43(3) :245–264, 1999.
- [10] S-H Lo, DA Buchanan, Y Taur, and W Wang. Quantum-mechanical modeling of electron tunneling current from the inversion layer of ultra-thin-oxide nmosfet’s. *IEEE Electron Device Letters*, 18(5) :209–211, 1997.
- [11] John Robertson. High dielectric constant oxides. *The European Physical Journal-Applied Physics*, 28(3) :265–291, 2004.
- [12] Lin Yang, S Scott Saavedra, Neal R Armstrong, and John Hayes. Fabrication and characterization of low-loss, sol-gel planar waveguides. *Analytical chemistry*, 66(8) :1254–1263, 1994.
- [13] A Bengi, UMUT Aydemir, Ş Altındal, YUNUS Özen, and S Özçelik. A comparative study on the electrical characteristics of au/n-si structures with anatase and rutile phase tio<sub>2</sub> interfacial insulator layer. *Journal of Alloys and Compounds*, 505(2) :628–633, 2010.
- [14] Frédéric Mesguich. *Stratégie innovante pour la mise en forme de nanostructures TiO<sub>2</sub>/Au à propriétés synergétiques pour le photovoltaïque*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2014.

- [15] Hermann Kühn and Mary Curran. Chrome yellow and other chromate pigments. In *Artists' pigments; A handbook of their history and characteristics*, volume 1, pages 187–217. 1986.
- [16] Fred S Hickernell. Zinc-oxide thin-film surface-wave transducers. *Proceedings of the IEEE*, 64(5) :631–635, 1976.
- [17] Kenji Nomura, Hiromichi Ohta, Kazushige Ueda, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano, and Hideo Hosono. Thin-film transistor fabricated in single-crystalline transparent oxide semiconductor. *Science*, 300(5623) :1269–1272, 2003.
- [18] Zouhair Sofiani. *Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO*. PhD thesis, Université d'Angers, 2007.
- [19] J Joussot-Dubien. Nouveau traité de chimie minérale, vol. 5, 1962.
- [20] Hu-Jie Jin, Min-Jong Song, and Choon-Bae Park. A novel phenomenon : p-type zno : Al films deposited on n-si substrate. *Physica B : Condensed Matter*, 404(8-11) :1097–1101, 2009.
- [21] Márcia C Neves, Tito Trindade, M Peres, J Wang, MJ Soares, A Neves, and T Monteiro. Photoluminescence of zinc oxide supported on submicron silica particles. *Materials Science and Engineering : C*, 25(5-8) :654–657, 2005.
- [22] K Mouhli and K Taraft. élaborationdescouchesmincesdeznoetde : Alpar le procédésolgel, mémoire dea, 2010.
- [23] Tayeb Brouri. *Élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et des nanofils de ZnO*. PhD thesis, Université Paris-Est, 2011.
- [24] Pascal Marotel. *Spectroscopie optique de l'oxyde de zinc*. PhD thesis, Université de Grenoble, 2011.
- [25] Jun-Sik Cho, Young-Jin Kim, Jeong Chul Lee, Sang-Hyun Park, and Kyung Hoon Yoon. Structural and optical properties of textured zno : Al films on glass substrates prepared by in-line rf magnetron sputtering. *Solar energy materials and solar cells*, 95(1) :190–194, 2011.
- [26] Young-Sung Kim and Weon-Pil Tai. Electrical and optical properties of al-doped zno thin films by sol-gel process. *Applied Surface Science*, 253(11) :4911–4916, 2007.
- [27] Xu Zi-qiang, Deng Hong, Li Yan, and Cheng Hang. Al-doping effects on structure, electrical and optical properties of c-axis-orientated zno : Al thin films. *Materials science in semiconductor processing*, 9(1-3) :132–135, 2006.
- [28] Tonggang Jiu, Huibiao Liu, Haiyang Gan, Yuliang Li, Shengqiang Xiao, Hongmei Li, Yang Liu, Fushen Lu, Lei Jiang, and Daoben Zhu. A new class of approach for hybrid inorganic/organic materials containing semiconductor zno. *Synthetic metals*, 148(3) :313–319, 2005.
- [29] AF Kohan, G Ceder, D Morgan, and Chris G Van de Walle. First-principles study of native point defects in zno. *Physical Review B*, 61(22) :15019, 2000.
- [30] T Aoki, Y Shimizu, A Miyake, A Nakamura, Y Nakanishi, and Y Hatanaka. p-type zno layer formation by excimer laser doping. *physica status solidi (b)*, 229(2) :911–914, 2002.
- [31] Yan Mei Jiang. *Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur*. PhD thesis, Université Paris Sud-Paris XI, 1992.
- [32] C Guillen and J Herrero. Optical, electrical and structural characteristics of al : Zno thin films with various thicknesses deposited by dc sputtering at room temperature and annealed in air or vacuum. *Vacuum*, 84(7) :924–929, 2010.

- [33] Souhila Bensmaine née Medjadi. *Dépôt de couches minces d'oxyde de zinc avec axe cincliné par la pulvérisation magnétron et la réalisation des dispositifs à ondes acoustiques de surface SAW*. PhD thesis, Tlemcen, Université Abou Bekr Belkaïd. Faculté des Science, 2008.
- [34] J Michael Davidson, Catriona H Lawrie, and Khalid Sohail. Kinetics of the absorption of hydrogen sulfide by high purity and doped high surface area zinc oxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34(9) :2981–2989, 1995.
- [35] Kyuichi Yasui, Toru Tuziuti, Manickam Sivakumar, and Yasuo Iida. Sonoluminescence. *Applied Spectroscopy Reviews*, 39(3) :399–436, 2004.
- [36] TL Chen, XM Li, WB Wu, and SD Yao. Edgar, jh, see lu, p. 285 (2005) 506 egawa, t., see hao, m. 285 (2005) 466 elechiguerra, jl, see burt, jl 285 (2005) 681 enckevort, wjpv, see algra, re 285 (2005) 168. *Journal of Crystal Growth*, 285 :692–699, 2005.
- [37] Kamelia Helali. *Modélisation d'une cellule photovoltaïque : étude comparative*. PhD thesis, Université Mouloud Mammeri, 2012.
- [38] S Uthanna, TK Subramanyam, B Srinivasulu Naidu, and G Mohan Rao. Structure-composition-property dependence in reactive magnetron sputtered zno thin films. *Optical materials*, 19(4) :461–469, 2002.
- [39] Laurianne Nougaret. *Elaboration et caractérisation de couches minces pyroélectriques de  $\text{LiTaO}_3$  par pulvérisation cathodique rf magnétron pour des applications détecteurs ir*. PhD thesis, Université Montpellier II-Sciences et Techniques du Languedoc, 2007.
- [40] A Kermad, S Sam, N Ghellai, K Khaldi, and N Gabouze. Horseradish peroxidase-modified porous silicon for phenol monitoring. *Materials Science and Engineering : B*, 178(18) :1159–1164, 2013.
- [41] Rizwan Wahab, Young-Soon Kim, Dai Soo Lee, Jae-Myung Seo, and Hyung-Shik Shin. Controlled synthesis of zinc oxide nanoneedles and their transformation to microflowers. *Science of Advanced Materials*, 2(1) :35–42, 2010.
- [42] K Rajeshwar. Photoelectrochemistry and the environment. *Journal of applied electrochemistry*, 25(12) :1067–1082, 1995.
- [43] Hans Bach and Dieter Krause. *Thin films on glass*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [44] CJ Brinker and GW Scherer. *Sol-gel science : The physics and chemistry of sol-gel processing* (new york : Academic). 1990.
- [45] David Riassetto. *Fonctionnalisation de surface par chimie douce en solution liquide. Nanoparticules métalliques (platine, or, argent) et revêtements  $\text{TiO}_2$* . PhD thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG, 2009.
- [46] Donia Beydoun, Rose Amal, Gary Low, and S McEvoy. Role of nanoparticles in photocatalysis. *Journal of Nanoparticle Research*, 1(4) :439–458, 1999.
- [47] Emilie Beuzet, Jean-Sylvestre Lamy, Hadrien Perron, Eric Simoni, and Gérard Ducros. Ruthenium release modelling in air and steam atmospheres under severe accident conditions using the maap4 code. *Nuclear engineering and design*, 246 :157–162, 2012.
- [48] Catherine Pighini. *Synthèses de nanocristaux de  $\text{TiO}_2$  anatase à distribution de taille contrôlée. Influence de la taille des cristallites sur le spectre Raman et étude des propriétés de surface*. PhD thesis, Université de Bourgogne, 2006.
- [49] Akira Fujishima and Kenichi Honda. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *nature*, 238(5358) :37–38, 1972.

- [50] RJH Clark. The chemistry of titanium and vanadium elsevier pub. *Co., New York*, 266, 1968.
- [51] I Oja, A Mere, M Krunk, R Nisumaa, C-H Solterbeck, and M Es-Souni. Structural and electrical characterization of tio2 films grown by spray pyrolysis. *Thin solid films*, 515(2) :674–677, 2006.
- [52] Raouf Mechiakh. Etude des propriétés structurales et optiques des couches minces de tio2, obtenues par voie sol-gel sur différents substrats. 2007.
- [53] Biswajit Choudhury, Bikash Borah, and Amarjyoti Choudhury. Ce-nd codoping effect on the structural and optical properties of tio2 nanoparticles. *Materials Science and Engineering : B*, 178(4) :239–247, 2013.
- [54] Lei Miao, Sakae Tanemura, Shoichi Toh, Kenji Kaneko, and Masaki Tanemura. Heating-sol-gel template process for the growth of tio2 nanorods with rutile and anatase structure. *Applied Surface Science*, 238(1-4) :175–179, 2004.
- [55] Jan F Rabek and Gary W Scott. *Photochemistry and photophysics*, volume 1. CRC Press, 1989.
- [56] Udo Bach, Donald Lupo, Pascal Comte, Jacques-E Moser, F Weissörtel, J Salbeck, H Spreitzer, and Michael Grätzel. Solid-state dye-sensitized mesoporous tio 2 solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies. *Nature*, 395(6702) :583–585, 1998.
- [57] Yan Zhao, Zhong-Chao Feng, and Yong Liang. Pulsed laser deposition of wo3-base film for no2 gas sensor application. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 66(1-3) :171–173, 2000.
- [58] Oana Carp, Carolien L Huisman, and Armin Reller. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in solid state chemistry*, 32(1-2) :33–177, 2004.
- [59] Shang-Di Mo and WY Ching. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide : Rutile, anatase, and brookite. *Physical review B*, 51(19) :13023, 1995.
- [60] M Koelsch, S Cassaignon, C Ta Thanh Minh, J-F Guillemoles, and J-P Jolivet. Electrochemical comparative study of titania (anatase, brookite and rutile) nanoparticles synthesized in aqueous medium. *Thin Solid Films*, 451 :86–92, 2004.
- [61] Bruce E Deal. Standardized terminology for oxide charges associated with thermally oxidized silicon. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 27(3) :606–608, 1980.
- [62] Saidi Yasmina et al. modelisation bidimensionnelle du mesfet gaas. 2017.
- [63] Brahim Lakehal. *Etude des propriétés électriques d'une photopile à base d'une structure Schottky*. PhD thesis, Université de Batna 2, 2009.
- [64] SM Sze and KK Ng. Chap. 3, 2007.
- [65] W Schottky. Halbleiterteorie der sperrschicht. In *Electronic Structure of Metal-Semiconductor Contacts*, pages 53–53. Springer, 1999.
- [66] CR Crowell and SM Sze. Current transport in metal-semiconductor barriers. *Solid-state electronics*, 9(11-12) :1035–1048, 1966.
- [67] FA Padovani and R Stratton. Field and thermionic-field emission in schottky barriers. *Solid-State Electronics*, 9(7) :695–707, 1966.
- [68] CY Chang and SM Sze. Carrier transport across metal-semiconductor barriers. *Solid-State Electronics*, 13(6) :727–740, 1970.
- [69] Emlyn Huw Rhoderick and Richard H Williams. *Metal-semiconductor contacts*. Clarendon Press, 1988.

- [70] J Crofton, LM Porter, and JR Williams. The physics of ohmic contacts to sic. *physica status solidi (b)*, 202(1) :581–603, 1997.
- [71] Abdus Sobhan Bhuiyan. *Contribution à l'étude des contacts métal-arséniure de gallium*. PhD thesis, éditeur non identifié, 1979.
- [72] DL Scharfetter. Minority carrier injection and charge storage in epitaxial schottky barrier diodes. *Solid-State Electronics*, 8(3) :299–311, 1965.
- [73] F HOBAR. *DANS DES HETEROSTRUCTURES AlGaAs/GaAs/AlGaAs*. PhD thesis, Université Mentouri de Constantine, 2010.
- [74] Saliha Zellag. *Modélisation et simulation des propriétés électriques d'une structure Métal-Isolant-Semi-conducteur MIS*. PhD thesis, Université mohamed khider biskra, 2018.
- [75] John Bardeen. Surface states and rectification at a metal semi-conductor contact. *Physical Review*, 71(10) :717, 1947.
- [76] Simon M Sze, Yiming Li, and Kwok K Ng. *Physics of semiconductor devices*. John wiley & sons, 2021.
- [77] KP Schoen, Jerry M Woodall, James A Cooper, and Michael R Melloch. Design considerations and experimental analysis of high-voltage sic schottky barrier rectifiers. *IEEE Transactions on electron devices*, 45(7) :1595–1604, 1998.
- [78] Bharat Gupta and Hari M Gupta. Design of scalable fault tolerant photonic asynchronous transfer mode (phoatm) switch. *Journal of optical communications*, 19(5) :190–197, 1998.
- [79] Song Qing-Wen, Zhang Yu-Ming, Zhang Yi-Men, Lü Hong-Liang, Chen Feng-Ping, and Zheng Qing-Li. Analytical model for reverse characteristics of 4h-sic merged pn-schottky (mps) diodes. *Chinese Physics B*, 18(12) :5474, 2009.
- [80] M Furno, F Bonani, and G Ghione. Transfer matrix method modelling of inhomogeneous schottky barrier diodes on silicon carbide. *Solid-state electronics*, 51(3) :466–474, 2007.
- [81] R Tsu and Leo Esaki. Tunneling in a finite superlattice. *Applied Physics Letters*, 22(11) :562–564, 1973.
- [82] L Zheng, RP Joshi, and Christian Fazi. Effects of barrier height fluctuations and electron tunneling on the reverse characteristics of 6h-sic schottky contacts. *Journal of applied physics*, 85(7) :3701–3707, 1999.
- [83] Joakim Eriksson, Niklas Rorsman, and Herbert Zirath. 4h-silicon carbide schottky barrier diodes for microwave applications. *IEEE transactions on microwave theory and techniques*, 51(3) :796–804, 2003.
- [84] Gennady Gildenblat. *Compact modeling*. Springer, 2014.
- [85] Henry Mathieu and Hervé Fanet. *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, volume 5. Dunod Paris, 2001.
- [86] R Besson. Technologie des composants électroniques diodes, transistor, circuit integers, opto-électronique. *Tome 2, 5 ème édition radio, Paris*, 1981.
- [87] H Altuntaş, Ş Altındal, SÜLEYMAN Oezcelik, and H Shtrikman. Electrical characteristics of au/n-gaas schottky barrier diodes with and without sio<sub>2</sub> insulator layer at room temperature. *Vacuum*, 83(7) :1060–1065, 2009.

- [88] ADD Dwivedi. Analytical modeling and numerical simulation of p+-hg0. 69 cd0. 31te/n-hg0. 78cd0. 22te/cdznte heterojunction photodetector for a long-wavelength infrared free space optical communication system. *Journal of Applied Physics*, 110(4) :043101, 2011.
- [89] Kamal Zegudar. *Simulation des caractéristiques courant-tension à base d'une diode Schottky en Phosphure d'indium InP*. PhD thesis, Université Mohamed Khider Biskra, 2014.
- [90] James Clerk Maxwell. *A Treatise on Electricity and Magnetism : pt. III. Magnetism. pt. IV. Electromagnetism*, volume 2. Clarendon press, 1881.
- [91] L Truong, YG Fedorenko, VV Afanašev, and Andre Stesmans. Admittance spectroscopy of traps at the interfaces of (1 0 0) si with al<sub>2</sub>o<sub>3</sub>, zro<sub>2</sub>, and hfo<sub>2</sub>. *Microelectronics Reliability*, 45(5-6) :823–826, 2005.
- [92] H Altuntas, A Bengi, UMUT Aydemir, T Asar, SS Cetin, I Kars, S Altindal, and SÜLEYMAN Ozcelik. Electrical characterization of current conduction in au/tio<sub>2</sub>/n-si at wide temperature range. *Materials science in semiconductor processing*, 12(6) :224–232, 2009.
- [93] Yohan Seo, Sangyouk Lee, Ilsin An, Chulgi Song, and Heejun Jeong. Conduction mechanism of leakage current due to the traps in zro<sub>2</sub> thin film. *Semiconductor science and technology*, 24(11) :115016, 2009.
- [94] Byoung Hun Lee, Yongjoo Jeon, Keith Zawadzki, Wen-Jie Qi, and Jack Lee. Effects of interfacial layer growth on the electrical characteristics of thin titanium oxide films on silicon. *Applied physics letters*, 74(21) :3143–3145, 1999.
- [95] S Ashok, JM Borrego, and RJ Gutmann. Electrical characteristics of gaas mis schottky diodes. *Solid-State Electronics*, 22(7) :621–631, 1979.