



**HAL**  
open science

# Etudes spectroscopiques du dopage dans les matériaux II-VI pour les détecteurs infrarouge et les cellules photovoltaïques

Frédérique Gemain

► **To cite this version:**

Frédérique Gemain. Etudes spectroscopiques du dopage dans les matériaux II-VI pour les détecteurs infrarouge et les cellules photovoltaïques. Autre [cond-mat.other]. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENY080 . tel-00849144

**HAL Id: tel-00849144**

**<https://theses.hal.science/tel-00849144>**

Submitted on 30 Jul 2013

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

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

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Physique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Frédérique Gemain**

Thèse dirigée par **Guy Feuillet**  
et codirigée par **Ivan-Christophe Robin**

préparée au sein du **Laboratoire d'Electronique et de Technologie de l'Information, Département Optronique, Laboratoire des Matériaux et Substrats, CEA-Grenoble** et de **l'Université Joseph Fourier - Grenoble I**

# Etudes spectroscopiques du dopage dans les matériaux II-VI pour les détecteurs infrarouge et les cellules photovoltaïques

Thèse soutenue publiquement le **28 Novembre 2012**,  
devant le jury composé de :

**Daniel Le Si Dang**

Directeur de recherche, Institut Néel, Grenoble, Président

**Mathieu Leroux**

Directeur de recherche, CNRS-CRHEA, Valbonne, Rapporteur

**Pierre Lefebvre**

Directeur de recherche, CNRS-GES, Université Montpellier, Rapporteur

**Bruno Viana**

Chercheur, ENSCP-LCMCP, Paris, Examineur

**Paul Fougères**

Ingénieur, Sofradir, Veurey-Voroise, Examineur

**Guy Feuillet**

Directeur de recherche, CEA-LETI Grenoble, Directeur de thèse

**Ivan-Christophe Robin**

Chercheur, CEA-LETI Grenoble, Encadrant CEA, Co-Directeur de thèse





# Remerciements

Ce travail a été réalisé au Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Renouvelables (CEA) de Grenoble, Département d'Optronique (DOPT), au sein du " Service des Technologies et Moyens " sous la responsabilité de Raymond Boch, plus précisément dans le " Laboratoire des Matériaux et Substrats " dirigé par Alain Million. Je les remercie tous deux chaleureusement pour leur accueil, leurs conseils et leur sympathie et spécialement Alain pour ses explications éclairées sur les diagrammes de phase du CdHgTe.

Je tiens à remercier Le si Dang pour avoir accepté de présider mon jury de thèse. Je souhaite exprimer ma gratitude envers Mathieu Leroux et Pierre Lefebvre pour avoir accepté de juger ce travail. Leurs remarques pertinentes et leurs conseils ont permis de rendre ce travail clair et précis. Merci également à Bruno Viana et Paul Fougères d'avoir fait partie de ce jury et dont les connaissances en spectroscopie et matériaux pour l'infrarouge ont enrichi les discussions.

Je remercie sincèrement Guy Feuillet d'avoir accepté d'être mon directeur de thèse. Un grand merci pour sa relecture minutieuse, rigoureuse, complète et rapide du manuscrit malgré son emploi du temps très chargé. Merci pour les discussions fructueuses que nous avons eues ensemble ainsi que pour ses nombreux conseils avisés pour la rédaction qui ont permis de rendre ce manuscrit aussi didactique que possible.

Mon travail de thèse a été dirigé par Ivan-Christophe Robin, alias " Maître " à qui je destine les plus sincères et infinis remerciements. Pour tout. Bien plus qu'un tuteur de thèse, son soutien a été continu pendant ces 3 années. Je lui suis énormément reconnaissante pour sa disponibilité, pour m'avoir aidée sur le banc expérimental de photoluminescence, enfermés pendant des heures à visser des supports de miroirs et de détecteurs, ou à régler minutieusement le trajet optique du laser pour la nième fois ; pour les innombrables discussions que nous avons eues sur des sujets tous aussi inattendus qu'intéressants. Merci de m'avoir expliqué tous ces principes de physique des semi-conducteurs avec autant de pédagogie et de patience. Toujours dans la bonne humeur. Je lui dois beaucoup, autant pour les connaissances scientifiques que j'ai acquises que pour une certaine méthode de travail. Son dynamisme contagieux et son extrême gentillesse, toutes ses qualités humaines ont rendu ces 3 années épanouissantes autant sur le plan professionnel, intellectuel qu'humain. Encore merci pour tout cher maître !

Je remercie profondément Giacomo Badano sans qui je n'aurais jamais découvert ce monde passionnant de la recherche. Merci de m'avoir donnée la chance de travailler pendant mon stage de fin d'études sur un domaine qui m'était alors totalement étranger, et dans lequel j'évolue toujours avec plaisir aujourd'hui. Je lui suis extrêmement reconnaissante pour son dynamisme et sa bonne humeur, nos discussions fructueuses sur des domaines divers et très variés, son aide pour ma compréhension de problématiques autour du CdHgTe ainsi que son soutien continu pendant la conférence à Chicago, voyage dont je garde un très bon souvenir. Merci beaucoup Giacomo et comme tu le dis si bien : " Drive to succeed ! "

Un grand merci à Alain Lusson qui m'a accueilli avec une très grande gentillesse au CNRS de Meudon, au sein du Groupe d'Etude de la Matière Condensée GEMAC durant la 1ere année de thèse pour effectuer des mesures de photoluminescence sur son banc de caractérisation infrarouge. Sa grande connaissance de la technique de photoluminescence nous a été d'une précieuse aide lorsque nous avons monté notre propre banc expérimental.

Je remercie profondément Selimen, Jérôme, Léo pour leur implication et leur aide inestimable pour la mise en place du banc de photoluminescence. Merci pour leur patience lors des nombreux essais infructueux, réglages et tous les problèmes que nous avons rencontrés. Merci également à Olivier Gravrand pour son aide et ses conseils pour résoudre les différentes difficultés qui se sont présentées avec la manip.

Un très grand merci à Stéphane pour son aide sur l'effet Hall, en particulier pour la modélisation théorique de nos résultats expérimentaux. Ses connaissances scientifiques nous ont été cruciales. Merci à Jean -Pierre pour les premières mesures électriques réalisées avant que la manip ne tombe en panne ainsi qu'à Xavier Mescot du BCAI qui nous a permis de continuer les mesures sur un autre banc expérimental.

Je remercie évidemment Delphine et Bernard P. pour tout le temps qu'ils m'ont consacré, pour discuter de la croissance du CdZnTe, et aborder ensemble les différentes problématiques autour de ce substrat.

J'exprime mes plus sincères remerciements à toute l'équipe si sympathique du LMS. Un grand merci à Gilbert pour sa disponibilité et son aide précieuse pour la découpe de mes échantillons ainsi que pour la chimie qu'il m'a réalisé toujours de bonne humeur. Merci à Erik pour sa grande gentillesse et disponibilité dans mes demandes d'informations sur des lingots de CdZnTe. A une prochaine aux fêtes de Dax! Merci à Philippe B. pour ses informations sur le dopage arsenic du CdHgTe. Merci à Néné pour tous les recuits d'échantillons qu'il a réalisé pour mes études, Xavier pour ses caractérisations de plaques et sa bonne humeur de bon matin en salle café, Philippe D. pour son aide dans le démontage de cryostat et l'organisation de mes randonnées, Dominique pour ses explications sur la croissance par épitaxie en phase liquide, Jérémy pour sa gentillesse et ses talents culinaires, Seb pour son implication et son aide dans mes travaux sur le CdS, ainsi que Muriel et Joëlle. Merci également à Amélie Dussaigne pour m'avoir permise d'utiliser son banc optique et à Benoit le métaleu pour sa gentillesse et pour nos nombreuses conversations sur le chemin du MEB et de mon bocal. Enfin, une profonde gratitude pour Véro et Flo, qui ont toujours été à l'écoute pendant ces années passées au sein du CEA.

Je remercie également tous les membres de l'équipe anciennement LPFE, et plus particulièrement Guigui et Sylvain pour leur aide dans la préparation de mes échantillons, Lydie pour sa grande disponibilité et son extrême gentillesse pour réaliser les microsoudures, Laurent Mollard pour son intérêt pour l'étude par photoluminescence d'échantillons implantés arsenic et Johan Rothman pour nos discussions sur l'effet Jahn-Teller. Je salut tous les stagiaires, doctorants du service et leur souhaite un bon courage pour la suite. Une attention très particulière pour Doc V. alias "gros" et Wala qui a toujours été là pour me soutenir et me changer les idées autour d'un bon capuccino.

Je tiens à remercier toutes les personnes de l'INAC avec qui j'ai eu l'occasion de travailler. Tout d'abord, je tiens à exprimer ma reconnaissance envers Henri Mariette qui a montré un intérêt pour mon travail, et a su être disponible pour m'expliquer certains modèles physiques avec beaucoup de clarté. Merci pour son enthousiasme, son humour et les discussions intéressantes au cours de déjeuners. Un très grand merci à Bruno Gayral qui m'a permis d'utiliser de très nombreuses fois son banc de

photoluminescence dans l'UV-visible. Merci évidemment à Diane qui a toujours été disponible pour m'aider sur la manip ainsi que Karine. Merci à Yahn Genuist et Hervé Boukhari pour m'avoir laissée utiliser le banc d'effet Hall. Merci à Joël Bleuse pour m'avoir aidée à résoudre un problème de thermique dans notre cryostat. Merci à Louis Grenet pour m'avoir éclairé sur les mystères du CdS.

Merci également à toute la bande de joyeux lurons que j'ai rencontré au CEA : Clément, Hubert, Étienne, Marine, Anthony, Marion, Audrey, Antoine, Mathieu et Pierrot ex frérot du 113 ainsi que tous les autres qui se reconnaîtront, la liste est longue.

Pour finir, je tiens à remercier toute personne qui m'a aidée ou soutenue pendant ces 3 années. Merci à tous !



# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>3</b>
<b>Introduction</b>	<b>11</b>
<b>1 Problématique du dopage dans les matériaux II-VI pour la détection photonique</b>	<b>15</b>
1.1 Matériaux II-VI pour les détecteurs infrarouge refroidis . . . . .	15
1.1.1 Principe d'un détecteur IR refroidi à base de CdHgTe . . . . .	15
1.1.2 Matériaux employés et propriétés . . . . .	17
1.1.2.1 Structure cristalline . . . . .	17
1.1.2.2 Structure de bande . . . . .	18
1.1.3 Techniques de croissance employées . . . . .	23
1.1.3.1 Croissance de lingots de CdZnTe massif par Vertical Gradient Freeze . . . . .	23
1.1.3.2 Croissance de couches de CdHgTe par épitaxie en phase liquide . . . . .	25
1.1.3.3 Croissance de couches de CdHgTe par épitaxie par jets moléculaires . . . . .	27
1.1.4 Problématique du dopage . . . . .	28
1.1.4.1 Dopage de type p intrinsèque par les lacunes de mercure dans le CdHgTe . . . . .	28
1.1.4.2 Dopage de type p extrinsèque par l'arsenic dans le CdHgTe . . . . .	30
1.1.4.3 Dopage extrinsèque et défauts dans le CdZnTe . . . . .	31
1.2 Matériaux II-VI pour le photovoltaïque . . . . .	34
1.2.1 Principe de la cellule photovoltaïque CdTe/CdS . . . . .	34
1.2.2 Matériau employé et propriétés . . . . .	35
1.2.2.1 Structure cristalline . . . . .	35
1.2.2.2 Structure de bande . . . . .	36
1.2.3 Techniques de dépôt . . . . .	37
1.2.3.1 Dépôt par bain chimique . . . . .	37
1.2.3.2 Dépôt par sublimation . . . . .	38
1.2.4 Problématique du dopage . . . . .	39
1.3 Résumé du chapitre et contexte de l'étude . . . . .	39
<b>2 Caractérisation des couches et techniques expérimentales</b>	<b>41</b>
2.1 Caractérisation optique par photoluminescence . . . . .	41
2.1.1 Principe . . . . .	41
2.1.2 Description du banc infrarouge monté au laboratoire . . . . .	42
2.1.3 Description du banc utilisé pour la caractérisation dans l'UV-visible . . . . .	44
2.1.4 Spectroscopie optique . . . . .	44
2.1.5 Transitions excitoniques . . . . .	45
2.1.5.1 Exciton libre . . . . .	45
2.1.5.2 Exciton lié . . . . .	47



2.1.6	Recombinaisons de paires . . . . .	48
2.1.7	Répliques phonons . . . . .	49
2.1.8	Recombinaisons bande-niveau . . . . .	51
2.1.9	Photoluminescence et effets de surface dans le CdHgTe . . . . .	53
2.2	Caractérisation électrique par effet Hall . . . . .	55
2.2.1	Principe théorique . . . . .	55
2.2.2	Mobilité et phénomènes de collision/diffusion des porteurs de charge . . . . .	56
2.2.3	Etude théorique de l'évolution de la concentration des porteurs mesurée par effet Hall en fonction de la température . . . . .	58
2.3	Résumé du chapitre . . . . .	61
<b>3</b>	<b>Couches épitaxiales de CdHgTe, dopage de type p et désordre d'alliage</b>	<b>63</b>
3.1	Etude du dopage intrinsèque par les lacunes de mercure . . . . .	63
3.1.1	Positionnement du problème . . . . .	63
3.1.2	Etude complète pour une composition à 32.7% de Cd . . . . .	64
3.1.2.1	Mesures optiques par photoluminescence . . . . .	65
3.1.2.2	Mesures électriques par effet Hall en température . . . . .	67
3.1.2.3	Interprétations . . . . .	72
3.1.3	Effets de la composition . . . . .	76
3.1.3.1	Echantillon A à 45% de Cd . . . . .	77
3.1.3.2	Echantillon B à 22% de Cd . . . . .	79
3.1.4	Conclusion partielle . . . . .	80
3.2	Etude du dopage extrinsèque par incorporation d'arsenic . . . . .	81
3.2.1	Complexation des atomes d'arsenic . . . . .	81
3.2.2	Corrélations des mesures EXAFS et optiques par PL . . . . .	83
3.2.3	Corrélations avec les mesures électriques . . . . .	87
3.2.3.1	Mesures expérimentales . . . . .	87
3.2.3.2	Modélisation des résultats expérimentaux . . . . .	89
3.2.4	Désordre d'alliage dans le CdHgTe . . . . .	92
3.2.4.1	Modélisation des spectres d'absorption . . . . .	93
3.2.4.2	Modélisation des spectres de photoluminescence . . . . .	98
3.3	Conclusion du chapitre . . . . .	103
<b>4</b>	<b>Substrats de CdZnTe, dopants et impuretés</b>	<b>105</b>
4.1	Description du spectre de PL de l'échantillon de CdZnTe de référence . . . . .	105
4.1.1	Etude du bord de bande . . . . .	106
4.1.2	Etude de la zone des DAP . . . . .	109
4.2	Influence des paramètres de croissance sur les spectres de PL . . . . .	111
4.2.1	Etude des substrats réalisés dans le four H sans contrôle de la pression de Cd . . . . .	112
4.2.2	Etude des substrats réalisés dans le four V avec contrôle de la pression de Cd . . . . .	119
4.2.3	Conclusion partielle . . . . .	125
4.3	Etude de la zone absorbante . . . . .	127
4.3.1	Mesures dans le visible . . . . .	128
4.3.2	Mesures dans l'infrarouge . . . . .	133
4.3.3	Mesures par spectrométrie de masse . . . . .	134
4.3.4	Mesures par microscopie infrarouge . . . . .	135
4.4	Discussion . . . . .	136
4.5	Conclusion du chapitre . . . . .	137

<b>5 CdS polycristallin, dopants et impuretés</b>	<b>141</b>
5.1 Couches de CdS réalisées par bain chimique (Chemical Bath Deposition)	142
5.1.1 Echantillons étudiés	142
5.1.1.1 Echantillon as-grown	145
5.1.1.2 Echantillon recuit sous argon	147
5.1.1.3 Echantillons recuits sous oxygène et sous air	149
5.2 Couches de CdS réalisées par sublimation (Close Space Sublimation)	153
5.2.1 Echantillons étudiés	153
5.2.1.1 Echantillon déposé sous vide	155
5.2.1.2 Echantillons déposés sous flux d'oxygène et recuits sous oxygène	155
5.2.1.3 Echantillon recuit sous CdCl <sub>2</sub>	160
5.3 Discussion et conclusion du chapitre	161
<b>Conclusion générale</b>	<b>167</b>



# Introduction

Les détecteurs infrarouge refroidis ont des applications dans le domaine militaire, notamment pour la vision nocturne ainsi que dans le cadre de programmes d'astrophysique portant sur l'observation de la Terre, la météorologie, la télédétection et l'imagerie d'étoiles. Associés à un système cryogénique pour réduire le courant d'obscurité, leur principe de détection repose sur la conversion photovoltaïque. Ce mode de détection est identique à celui des cellules solaires. En effet, les détecteurs élémentaires sont constitués de photodiodes réalisées dans des semi-conducteurs dont la largeur de la bande interdite est inférieure à l'énergie des photons que l'on souhaite détecter. Quand la lumière est absorbée dans le matériau semi-conducteur, les photons apportent l'énergie nécessaire aux électrons pour passer de la bande de valence à la bande de conduction. La lumière modifie les caractéristiques courant-tension  $I(V)$  de la diode en créant un photocourant. Les photodiodes du système de détection sont obtenues par des jonctions p-n. Une zone de matériau doit ainsi être dopée de type p dans laquelle les porteurs majoritaires sont des trous. Une autre zone du matériau est dopée n dans laquelle les porteurs majoritaires sont des électrons. Les paires électrons-trous créées lors de l'absorption du photon dans le détecteur diffusent jusqu'à la jonction métallurgique où la jonction p-n crée un champ électrique. Les charges sont alors séparées créant le photocourant. Aussi, la maîtrise du dopage est fondamentale pour optimiser les performances des photodiodes, que ce soit pour les détecteurs infrarouge ou pour les détecteurs visibles dans le cas des cellules solaires.

Les semi-conducteurs II-VI composés des éléments des colonnes II et VI du tableau de classification périodique de Mendeleïev permettent la réalisation de détecteurs infrarouge et visibles performants.

En particulier, en ce qui concerne les détecteurs infrarouge refroidis, le  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ , composé ternaire à base de cadmium, mercure et tellure a un gap ajustable en fonction de sa composition  $x$  en cadmium. Sa longueur d'onde de détection peut être ajustée de  $1\mu\text{m}$  jusqu'à  $20\mu\text{m}$  faisant du  $\text{CdHgTe}$  un des matériaux les plus utilisés pour la détection infrarouge.

La croissance de cet alliage est réalisée par épitaxie sur un substrat de  $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ , composé ternaire dont le paramètre de maille est accordé par ajustement de la composition en zinc. La jonction p-n se situe dans la couche active de  $\text{CdHgTe}$  et est assurée par le dopage de zones spécifiques du  $\text{CdHgTe}$ . Le dopage n est réalisé en incorporant des éléments tels que l'Indium et est parfaitement maîtrisé de nos jours. Néanmoins, le dopage p lui peut être obtenu soit en fixant le niveau de lacunes de mercure dans l'alliage, dopage de type intrinsèque car comme nous le verrons, les lacunes de mercure sont des défauts double accepteurs ; soit en incorporant ou implantant de l'arsenic dans le matériau par exemple (on peut aussi doper de type p avec de l'argent, du cuivre etc). Ce dopage p est aujourd'hui encore mal compris : les lacunes de mercure sont un défaut intrinsèque dont on ne connaît pas avec certitude les énergies d'ionisation et l'incorporation d'arsenic dans le matériau conduit à la création de complexes atomiques dont les positions énergétiques restent aussi mal déterminées.

Un aspect de ce travail de thèse est ainsi d'étudier les caractéristiques optiques de ces dopants dans le  $\text{CdHgTe}$ , en particulier les signatures optiques des impuretés intrinsèques telles que les lacunes de

mercure ainsi que la position de leurs niveaux d'énergie dans le gap. Dans le cadre du dopage par incorporation d'arsenic, les niveaux des complexes formés par le dopant incorporé dans le matériau seront aussi étudiés. Pour cela, la technique de caractérisation optique de photoluminescence a été largement utilisée et les résultats ont été corrélés à des mesures électriques effectuées par effet Hall en température.

Par ailleurs, la qualité du substrat de CdZnTe est très importante pour obtenir des couches de CdHgTe de bonnes qualités permettant la réalisation de détecteurs performants. Ces substrats présentent des comportements optiques différents selon le mode de croissance utilisé : croissance Bridgman standard, ou modifiée et selon la zone du lingot étudiée. Ainsi, un autre aspect de ce travail de thèse a été d'étudier les spectres de photoluminescence d'échantillons de CdZnTe et de les corrélés aux paramètres de croissance.

La deuxième application de ce travail de thèse concerne les cellules photovoltaïques pour leur fabrication par différentes technologies. La plus répandue est basée sur l'utilisation du silicium. Cette approche présente un coût important de fabrication. Aussi, une deuxième génération de cellules en couches minces basées sur des hétérojonctions de CdS/CdTe a vu le jour. Ici, la jonction p-n est une hétérojonction puisque le CdS est dopé intrinsèquement n+ par des lacunes de soufre alors que le CdTe présente des lacunes de cadmium qui font de lui un matériau de type p. La couche de CdS polycristallin est un élément critique dans la technologie qui influence beaucoup les performances finales de la cellule. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à l'influence des différentes méthodes de dépôts, évaporation ou bain chimique de cette couche sur un substrat de verre, en comparant les spectres d'émission de photoluminescence obtenus ainsi que les types de traitements thermiques effectués après dépôts.

Un temps significatif pendant ces trois années de thèse a été consacré au montage et à la mise en place au laboratoire d'un banc de caractérisation optique par photoluminescence infrarouge permettant de travailler de  $1\mu\text{m}$  jusqu'à  $12\mu\text{m}$  grâce à l'utilisation de deux lasers, un émettant à 532nm dans le vert et un deuxième laser infrarouge excitant à une longueur d'onde de 1064nm. Trois détecteurs correspondants aux trois bandes spectrales de l'infrarouge ont également été montés sur le banc expérimental permettant une détection sur une gamme spectrale très étendue.

Nous avons choisi de diviser ce travail de thèse selon les quatre chapitres suivants. Le premier chapitre présente dans un premier temps les deux matériaux semi-conducteurs II-VI CdHgTe et CdZnTe utilisés pour les détecteurs infrarouge refroidis. Le principe de fonctionnement de cette technologie sera détaillé. Les propriétés structurales des deux matériaux seront abordées ainsi que les techniques de croissance employées. Enfin, la problématique du dopage dans ces deux matériaux sera développée. Dans un deuxième temps, la technologie des cellules solaires à base de CdS/CdTe sera présentée. Les propriétés du matériau CdS seront étudiées ainsi que les deux techniques de dépôt utilisées. Enfin, la problématique du dopage dans la couche de CdS sera abordée.

Le deuxième chapitre présente les techniques expérimentales utilisées pour caractériser les matériaux étudiés à savoir la photoluminescence et l'effet Hall. Les différentes transitions optiques identifiables par la photoluminescence seront détaillées et une description des différents bancs expérimentaux de photoluminescence sera effectuée. Puis, le principe théorique de l'effet Hall et les différentes informations obtenues grâce à cette technique seront développés.

Un troisième chapitre développe les résultats obtenus sur le CdHgTe, en particulier sur le dopage intrinsèque par les lacunes de mercure et le dopage extrinsèque par incorporation d'arsenic. Des mesures optiques et électriques ont été corrélées pour comprendre le positionnement des niveaux de la lacune de Hg dans le gap. Les niveaux liés aux complexes formés lors de l'incorporation de l'arsenic par dopage

extrinsèque ont aussi été étudiés en détail grâce à la comparaison entre des mesures synchrotron par EXAFS et des spectres de PL. Une modélisation du désordre d'alliage dans le CdHgTe a aussi été réalisée en comparant des spectres de photoluminescence et d'absorption pour comprendre la localisation des charges dans la queue d'Urbach à basse température.

Puis, le quatrième chapitre présente l'étude réalisée sur le substrat de CdZnTe où les spectres de PL d'échantillons ayant subi une croissance avec différents paramètres ont été comparés. L'origine d'une zone absorbante au rayonnement infrarouge présente dans certains lingots de CdZnTe a été étudiée en confrontant les spectres de PL d'un échantillon provenant de cette zone absorbante avec un échantillon issu d'une zone non absorbante du même lingot. Tous ces échantillons ont également été comparés avec un échantillon de référence du commerce en confrontant leurs spectres de PL associés.

Enfin, le dernier chapitre porte sur les études comparatives réalisées sur le matériau solaire CdS. En particulier, différentes couches de CdS réalisées par 2 types de dépôts, sublimation ou bain chimique ont été étudiées par PL. De plus, l'influence de traitements thermiques sous des flux de gaz différents sur les couches de CdS pendant et après dépôt a également fait l'objet d'une étude.



# Chapitre 1

## Problématique du dopage dans les matériaux II-VI pour la détection photonique

### 1.1 Matériaux II-VI pour les détecteurs infrarouge refroidis

Dans ce chapitre, nous présenterons dans un premier temps les 2 matériaux II-VI utilisés dans les détecteurs IR refroidis à savoir le CdHgTe comme couche active et le CdZnTe comme substrat. Puis dans un deuxième temps, les matériaux II-VI utilisés dans la cellule solaire, plus particulièrement le CdS sera présenté. Pour chacune des deux applications, son principe de fonctionnement sera détaillé, ainsi que les propriétés structurales et cristallines des matériaux utilisés. Enfin, les techniques de croissance utilisées pour l'obtention des couches de ces matériaux seront exposées et les problématiques respectives du dopage seront développées.

#### 1.1.1 Principe d'un détecteur IR refroidi à base de CdHgTe

Pour mieux comprendre l'importance de la maîtrise du dopage dans le fonctionnement d'un détecteur infrarouge, intéressons nous dans cette partie à sa structure.

Comme illustré dans la figure 1.1, un système de détection infrarouge dit "matrice à plan focal" (Focal Plane Array ou FPA) à base de CdHgTe est constitué d'une matrice de détecteurs (système de détection) hybridés sur un système de lecture (à base de silicium) via un réseau de microbilles d'indium assurant l'interconnexion électrique et mécanique entre les 2 circuits.

Nous focalisons notre présentation sur le circuit de détection. La première couche de matériau traversée par le rayonnement IR à détecter est le substrat, le CdZnTe, qui est transparent au rayonnement. Les photons arrivent alors sur la jonction p-n réalisée dans des couches de CdHgTe.

La photodiode fonctionne suivant le principe général illustré dans la figure suivante 1.2(a).

Les photons d'énergie supérieure à celle de la bande interdite du matériau arrivent sur la surface avant du système. Des paires électrons-trous sont alors créées dans le matériau des deux côtés de la jonction. Les électrons et les trous générés à une distance de la jonction inférieure à la longueur de diffusion des porteurs, diffusent jusqu'à la zone dite de charge d'espace. Cette zone est chargée positivement dans la partie n et négativement dans la partie p. Les paires électrons-trous sont alors séparées par le fort champ électrique créé : les porteurs minoritaires sont accélérés pour devenir des porteurs majoritaires de l'autre côté de la jonction. C'est ainsi qu'est généré le photocourant.

Il faut noter que la photodiode à base de CdHgTe peut présenter de nombreuses architectures différentes, la structure planaire en  $n^+$  sur p est par exemple l'une des plus matures datant des années



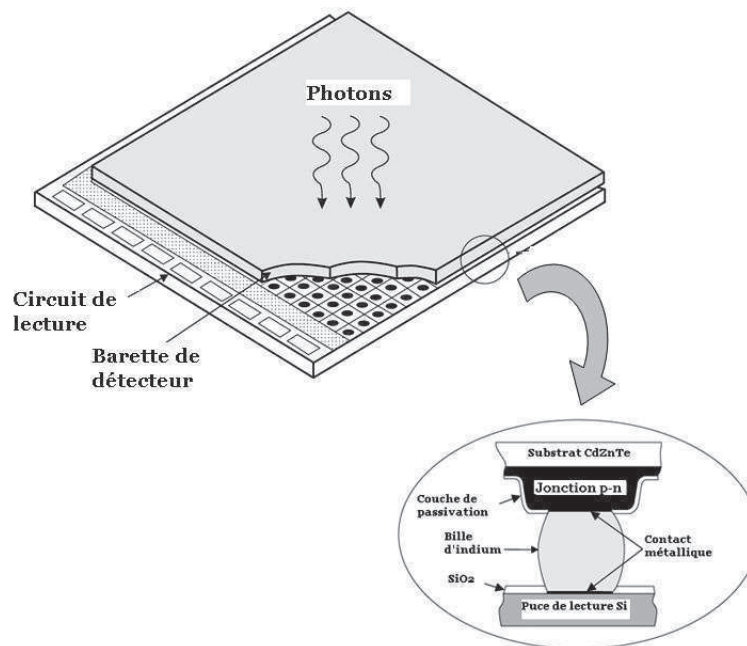


FIGURE 1.1 – Schéma d'un détecteur IR (technologie FPA) hybridé à un circuit de lecture en Si

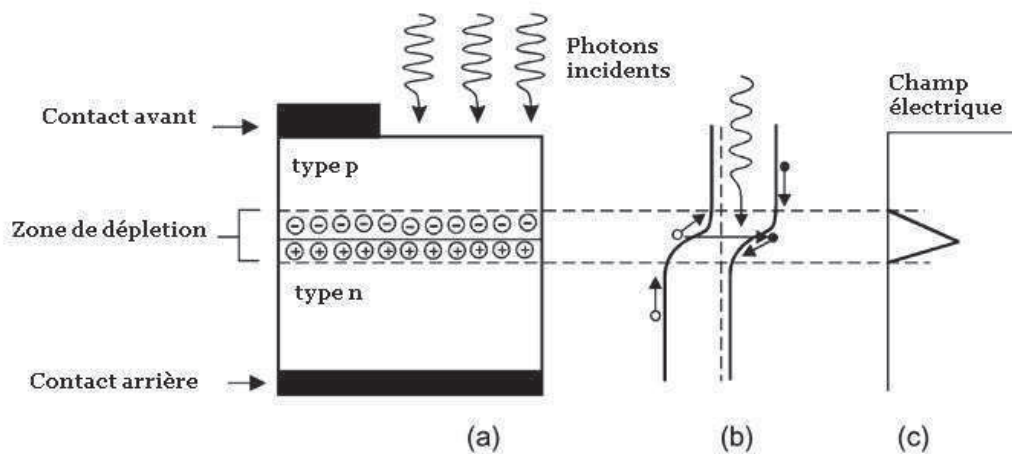


FIGURE 1.2 – Schéma d'une photodiode à jonction p-n (a) Fonctionnement de la jonction (b) Diagramme de bandes (c) Champ électrique dû à la jonction p-n

1990 et utilisée pour les FPA hybrides [1]. Cette structure est présentée dans la figure 1.3.

Dans cette technologie, une implantation ionique de la couche de CdHgTe dopée de type p permet d'obtenir une couche n+ en surface du matériau. On forme ainsi une homojonction n+/p. [2]. La couche n+ étant d'épaisseur plus faible que la couche p, on considère dans cette structure que les paires électrons-trous sont principalement créées dans la couche dopée p. La couche de détection repose donc entièrement sur le bon fonctionnement de la photodiode n/p et donc sur la maîtrise du dopage.

Aujourd'hui, les structures sont de plus en plus complexes : on trouve en particulier des architectures de type p sur n, où le dopage p est effectué par implantation d'arsenic et le dopage n par incorporation d'indium pendant la croissance. La zone absorbante est alors la zone n. Ainsi, cette structure permet de

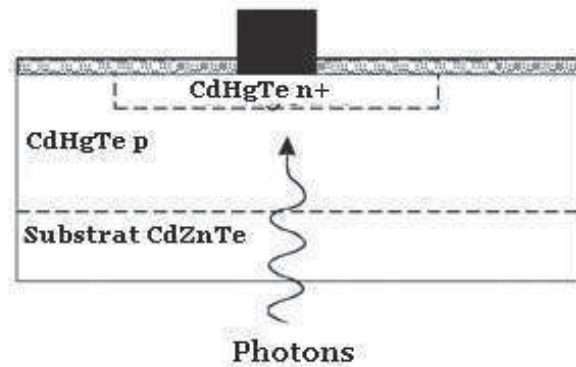


FIGURE 1.3 – Structure planaire n+/p d'un détecteur IR refroidi à base de CdHgTe

diminuer le courant d'obscurité par des temps de vie des porteurs minoritaires (trous) plus grands ainsi que par des mobilités des porteurs de charges majoritaires (électrons) élevées [3]. Cette architecture p sur n permet la fabrication de matrices à plans focaux de bonne qualité, fonctionnant à de plus hautes températures adaptées pour des grandes longueurs d'ondes supérieures à  $12\mu\text{m}$  notées VLWIR (Very Long Wavelength Infra Red  $\lambda \geq \approx 14\mu\text{m}$ ). Précisons que 3 bandes de détection du rayonnement infrarouge sont généralement considérées dans la littérature : le SWIR (Short Wave Infra Red) pour les longueurs d'ondes comprises entre 1.5 et  $2.5\mu\text{m}$ , le MWIR (Mid Wavelength Infra Red) entre  $3\text{-}5\mu\text{m}$  et le LWIR (Long Wavelength Infra Red) entre  $8\text{-}12\mu\text{m}$ . Aussi, cette technologie p sur n est principalement utilisée pour les applications spatiales telles que la météorologie .

Les performances du détecteur dépendent donc totalement des performances de la photodiode et de la qualité du dopage. Les durées de vie des porteurs créés dans la couche active de CdHgTe ainsi que les mobilités doivent être importantes afin de réduire les courants d'obscurité des détecteurs et ainsi augmenter le rapport signal sur bruit.

### 1.1.2 Matériaux employés et propriétés

Comme nous l'avons précisé précédemment, les matériaux semi-conducteurs II-VI CdHgTe et le CdZnTe sont utilisés tout deux dans la technologie des détecteurs infrarouge. Le CdZnTe est le substrat, transparent à l'IR sur lequel est déposé par différentes méthodes de croissance la couche de détection active, le CdHgTe. La conversion photovoltaïque a lieu dans la couche de CdHgTe.

#### 1.1.2.1 Structure cristalline

Les matériaux CdTe, HgTe et ZnTe ainsi que les alliages associés  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  et le  $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$  cristallisent dans la structure sphalérite dite blende de zinc (cf. figure 1.4). Cette structure s'apparente à celle du diamant (Ge, Si) et est constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc), décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la grande diagonale centrale du cube du cristal [111] soit  $a\sqrt{3}/4$  selon la direction [111],  $a$  étant le paramètre de maille du matériau. Un des sous-réseaux est composé d'anions de type VI (Te) et l'autre maille est occupée par les cations de type II (Cd ou Zn ou Hg).

Il est intéressant de préciser que du fait du décalage  $a\sqrt{3}/4$  [111] des 2 sous-réseaux, la structure n'est pas centrosymétrique. C'est pourquoi les couches de CdHgTe et les substrats de CdZnTe ont des propriétés physiques différentes suivant l'orientation cristallographique considérée. Ces points seront abordés dans la partie 1.1.3 traitant des techniques de croissance par épitaxie.

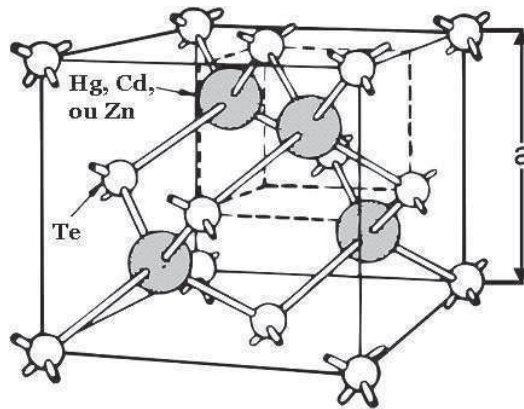


FIGURE 1.4 – Structure blende de zinc de CdHgTe ou de CdZnTe.

### 1.1.2.2 Structure de bande

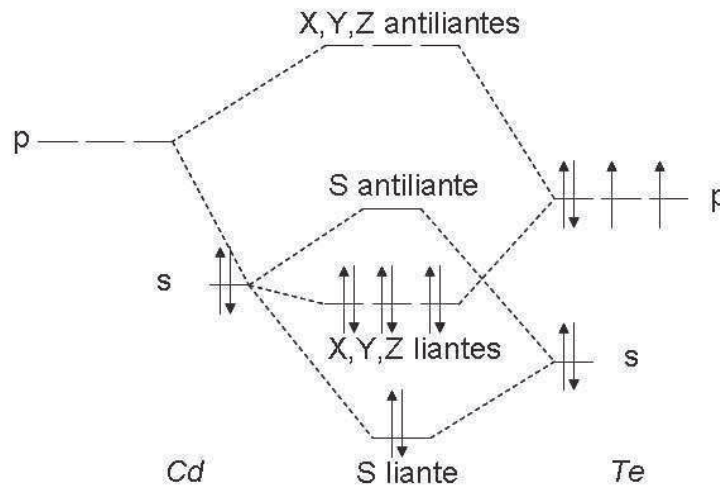


FIGURE 1.5 – Schéma des niveaux d'énergie du CdTe.

Considérons la molécule de CdTe. Les structures électroniques du Cd et du Te sont  $Cd = [Kr]4d^{10}5s^2$  et  $Te = [Kr]4d^{10}5s^25p^4$ . Les dernières orbitales occupées sont donc les s et p. Le tellure étant plus électronégatif que le cadmium, les orbitales p du tellure sont plus proches des orbitales s du cadmium. On a donc un recouvrement de type sp, comme représenté dans la figure 1.5. Ce couplage entraîne des niveaux S liants et antiliants et 3 niveaux X, Y, Z liants et antiliants dégénérés. Comme le montre la figure 1.5, les niveaux liants sont pleins alors que les niveaux antiliants sont vides.

En interagissant ensemble, ces niveaux vont s'élargir et les orbitales liantes vont former la bande de valence (le maximum de la bande de valence est l'état  $\Gamma_8$ ) alors que les orbitales antiliantes formeront la bande de conduction (minimum de la bande de conduction à l'état de symétrie  $\Gamma_6$ ).

Le couplage spin-orbite va lever la dégénérescence des niveaux X,Y,Z liants entraînant la séparation de la bande de valence de symétrie  $\Gamma_8$  en 2 bandes distinctes (cf. figure 1.6) : une première bande (dégénérée en  $k=0$ ) est divisée en deux bandes de symétrie  $\Gamma_8$  de courbures différentes à  $k \neq 0$  : la bande de plus grande courbure est appelée bande des trous légers, par référence à la masse effective dans l'approximation parabolique et la bande de moins grande courbure est appelée bande des trous lourds. La 2ème bande distincte de symétrie  $\Gamma_7$  à plus basse énergie est appelée bande des trous "split-off" en

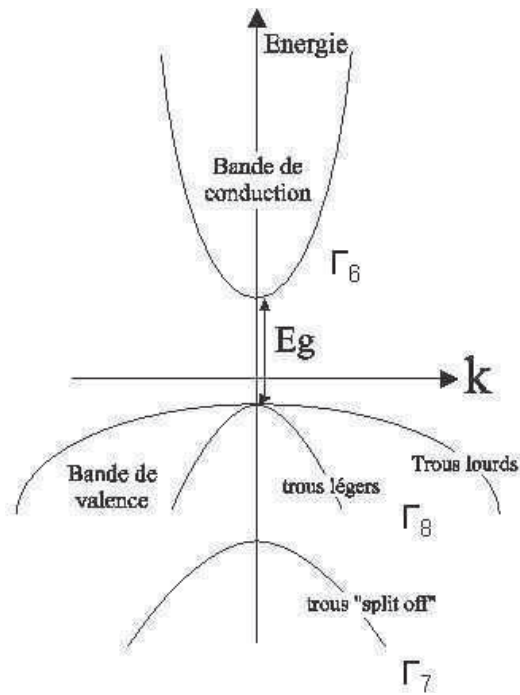


FIGURE 1.6 – Diagramme de bande du CdTe prenant en compte le couplage spin-orbite.

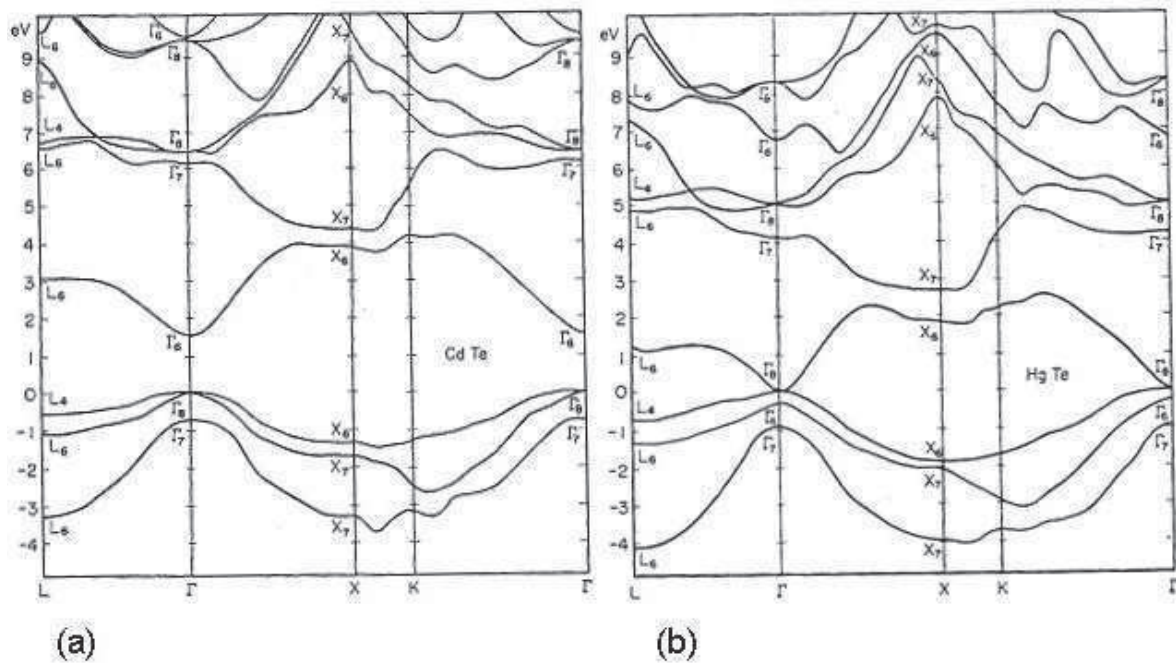


FIGURE 1.7 – Diagrammes de bande du CdTe (a) et du HgTe (b) autour des différents points de symétrie [4].

référence à son origine.

Elle est espacée des 2 premières par le couplage spin-orbite d'une quantité égale à environ 1eV au point  $\Gamma$  (cf. figure 1.7(a)). Au contraire, comme illustré dans la figure 1.7(b), la structure de bande du

HgTe est inversée : l'état  $\Gamma_6$  est au dessous de l'état  $\Gamma_8$ . Ceci est la raison pour laquelle la largeur de bande interdite du HgTe est négative et ce composé est de nature semi-métallique [4].

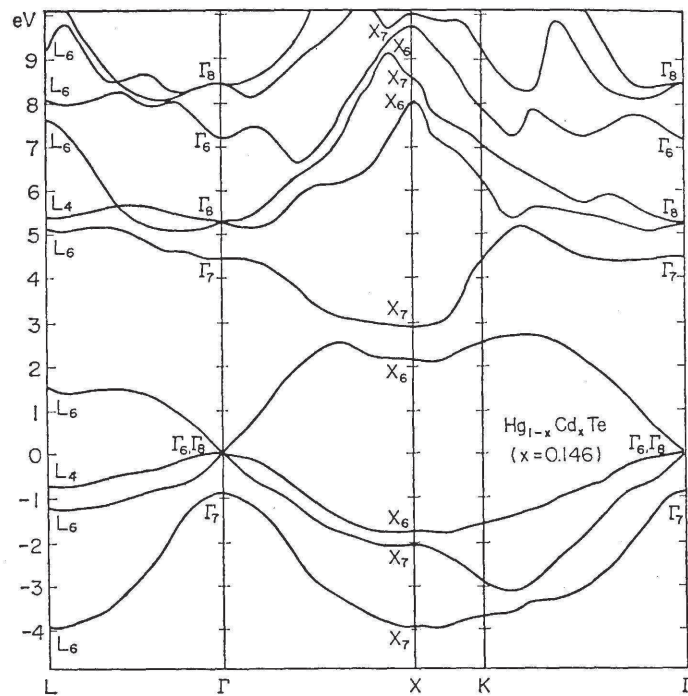


FIGURE 1.8 – Diagrammes de bande du CdHgTe pour une composition de Cd de 14.6% où  $E_g$  est nul au point de symétrie  $\Gamma$  [4].

Enfin, la structure de bande de l'alliage CdHgTe pour une composition de 14.6% où l'énergie de gap est nulle est donnée dans la figure 1.8.

Notons que la dégénérescence des bandes trous lourds-trous légers en  $k=0$  est levée lorsqu'on exerce une contrainte sur le matériau.

Le gap théorique du CdHgTe évolue avec la composition et la température comme le montre la relation de Legros remaniée avec le modèle de Varshni [5, 6].

$$E_g(x, T) = -0.303 + 1.984x - 0.655x^2 + 0.579x^3 + \frac{(6.656x^2 - 17.73x + 7.2)T^2}{123x + 30 + T} 10^{-4} \quad (1.1)$$

avec  $x$  la composition en cadmium,  $T$  la température en Kelvin et  $E_g$  en eV.

Comme le montre la formule 1.1, l'énergie du gap augmente avec la température pour des compositions allant jusqu'à 50% de Cd. Au delà, l'énergie du gap diminue avec la température comme l'illustre la figure 1.9. Ceci est dû au fait que le CdHgTe est un alliage entre le CdTe dont l'énergie du gap diminue avec la température et le HgTe dont l'énergie du gap augmente avec la température.

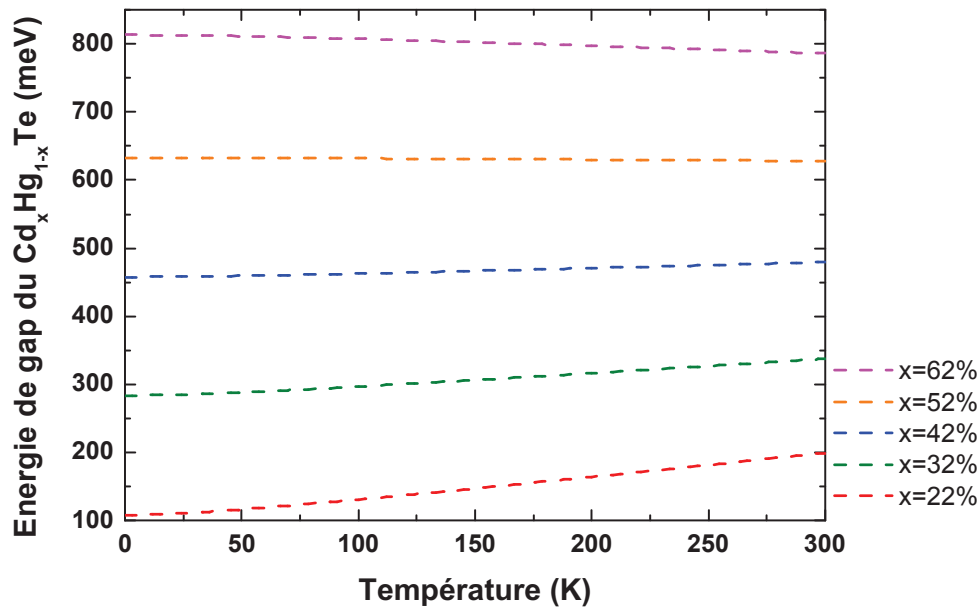


FIGURE 1.9 – Evolution de l'énergie de gap du  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  en fonction de la température pour différentes compositions  $x$  en Cd

La figure 1.10 montre l'augmentation de l'énergie du gap avec l'augmentation de la composition  $x$  en CdTe dans l'alliage  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  à 77K et 300K.

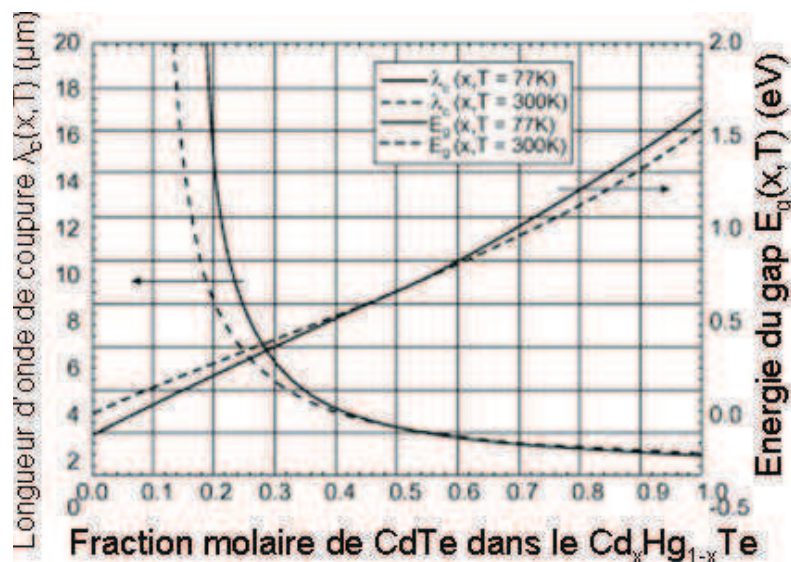


FIGURE 1.10 – Evolution de l'énergie de gap du  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  en fonction de la composition  $x$  en Cd [7].

Une des particularités de l'alliage  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  est de pouvoir couvrir tout le spectre infrarouge (avec l'énergie de la bande interdite qui s'étale de 1,6 eV pour le CdTe à -0,3 eV pour HgTe) tout en conservant un paramètre de maille quasi-constant, à 0.6% près (cf. figures 1.11 et 1.12) [8].

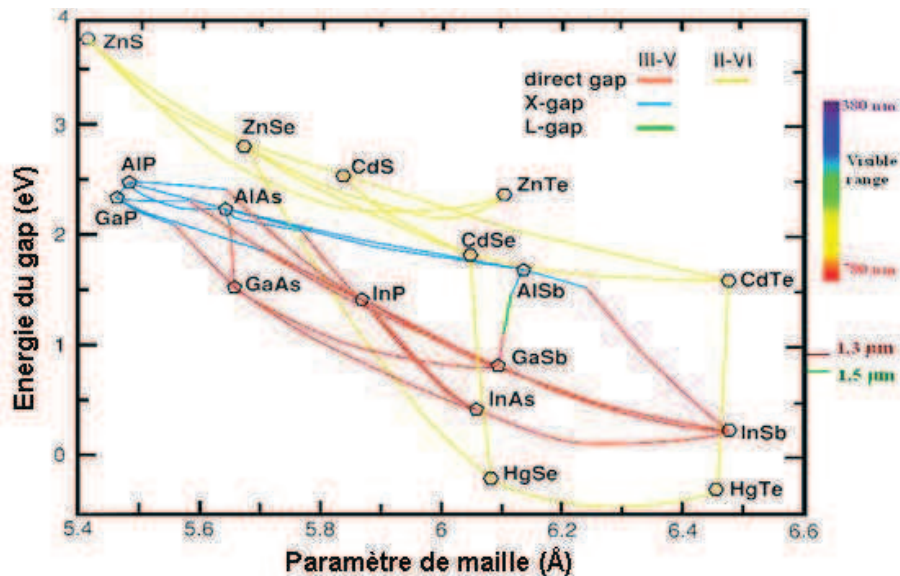


FIGURE 1.11 – Paramètre de maille (en Å) de semi-conducteurs en fonction de la composition et de l'énergie du gap [9]

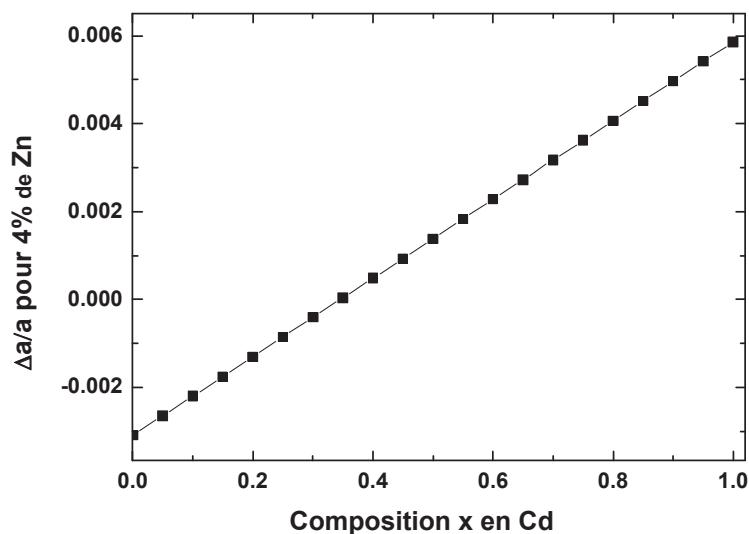


FIGURE 1.12 – Variation de l'écart relatif de paramètre de maille  $\Delta a/a$  en fonction de la composition  $x$  de Cd de l'alliage de  $Cd_xHg_{1-x}Te$ . Le  $\Delta a$  est la différence de paramètre de maille entre le  $Cd_xHg_{1-x}Te$  et un substrat de  $CdZnTe$  à 4% de Zn utilisé pour la croissance de  $CdHgTe$ .

La figure 1.12 montre l'évolution du  $\Delta a/a$ , différence relative du paramètre de maille de l'alliage de  $Cd_xHg_{1-x}Te$  avec le paramètre de maille de référence d'un substrat de  $Cd_{1-y}Zn_yTe$  avec  $y=4\%$  de Zn en fonction de la composition  $x$  en Cd. On constate ainsi que pour toutes les compositions de Cd entre 0 et 100% de l'alliage  $Cd_xHg_{1-x}Te$ , le désaccord de paramètre de maille avec le substrat de  $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$  varie entre -0.3% et 0.6%. Ceci est dû à la faible variation du paramètre de maille du  $Cd_xHg_{1-x}Te$  avec

la composition en Cd. En particulier, le substrat  $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$  est largement utilisé pour la croissance du  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  à 22% de Cd [10, 11].

C'est pourquoi, le CdZnTe est communément utilisé comme substrat avec une composition en zinc de 4% pour être accordé en maille afin de réaliser la croissance du CdHgTe pour les plans focaux infrarouge ; de plus, grâce à sa transparence au rayonnement infrarouge, il permet d'illuminer la face arrière du détecteur infrarouge et de laisser les photons IR atteindre la couche active de CdHgTe où a lieu la conversion photovoltaïque.

### 1.1.3 Techniques de croissance employées

Dans cette partie, nous allons tout d'abord présenter la technique de croissance verticale dite Vertical Gradient Freeze (VGF) employée pour réaliser les lingots de CdZnTe. Puis nous décrirons les 2 techniques d'épitaxie utilisées pour la croissance du CdHgTe : l'épitaxie en phase liquide (EPL) et l'épitaxie par jets moléculaires (EJM).

#### 1.1.3.1 Croissance de lingots de CdZnTe massif par Vertical Gradient Freeze

Il existe plusieurs méthodes de croissance de matériau massif CdZnTe telles que la méthode Bridgmann, la méthode THM (Traveling Heater Method) et la méthode VGF (Vertical Gradient Freeze). La méthode utilisée au laboratoire est la croissance VGF, et tous les échantillons de CdZnTe étudiés dans cette thèse ont été réalisés par cette méthode. C'est pourquoi nous allons présenter ici ses caractéristiques.

La croissance du CdZnTe par VGF est réalisée selon la direction [111] du cristal et traditionnellement du bas vers le haut du lingot. De façon générale, cette méthode de croissance consiste à appliquer un gradient thermique sur un bain de CdZnTe. Cette croissance VGF est très proche de la croissance Bridgmann (illustrée dans la figure 1.13), à la différence près que dans la croissance VGF, l'ampoule reste fixe, seul le profil thermique est déplacé parallèlement à lui même.

Plus précisément, une charge solide de  $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$  est synthétisée à l'intérieur d'une ampoule de quartz. Une fois obtenue, cette charge solide est disposée dans un creuset en pBN ( Pyrolytic Boron Nitride ) à l'intérieur d'une ampoule de quartz, qui comporte un réservoir dans son extrémité opposée. Cette ampoule est alors introduite dans le four de croissance.

Il existe au laboratoire deux types de fours de croissance VGF : le four que nous appellerons four "H" et le four "V". Dans le cas du four "V", une charge de Cd solide est disposée dans l'ampoule avec la charge de CZT. La charge solide de CdZnTe va se mettre à fondre dans les conditions de température appliquées créant ainsi un bain liquide. Un point froid (de quelques centaines de degrés de moins) est appliqué au niveau du réservoir. La charge excédentaire de Cd va donc se liquéfier dans le réservoir et créer une vapeur saturante de Cd dans l'ampoule. Celle-ci permet de maintenir une pression de Cd pendant la croissance au dessus de la phase liquide du solide : elle garantit ainsi l'équilibre du cristal avec la vapeur de cadmium, correspondant à un écart très faible avec la stoechiométrie [12]. La température du réservoir de cadmium est contrôlée pendant toute la phase de croissance et aussi pendant la phase de retour à la température ambiante.

Le processus de croissance est initiée par la descente lente et programmée du profil thermique parallèlement à lui même sur l'ampoule. Lorsque la température du bas de l'ampoule devient inférieure au point de fusion du matériau, la solidification du matériau se déclenche. On fait ainsi progresser petit à petit l'interface solide-liquide vers le haut de l'ampoule. Dans cette configuration de croissance dans le four "V", la pression de Cd au-dessus du bain, puis du cristal, est contrôlée tout au long du cycle thermique grâce au réservoir de cadmium.



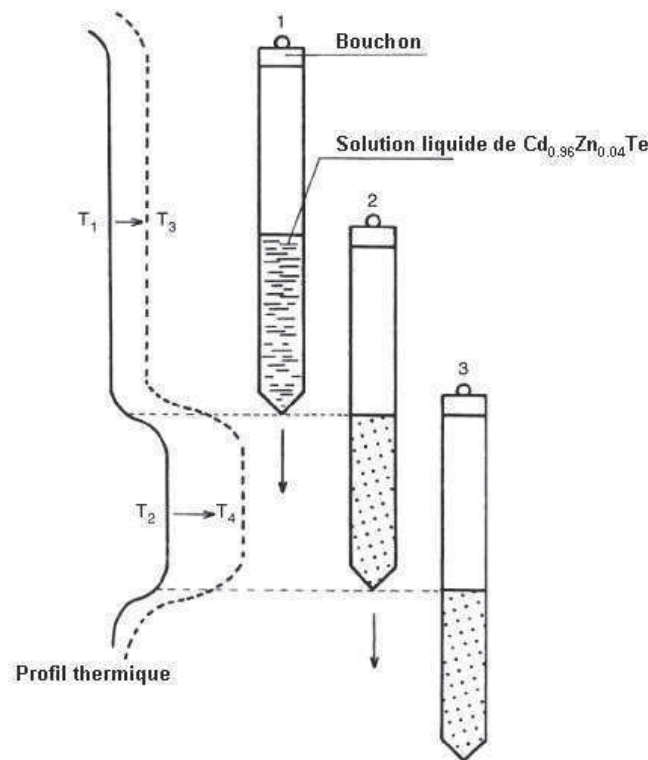


FIGURE 1.13 – Synthèse de CdZnTe par la croissance Bridgmann

L'autre four, plus ancien, dit four "H" ne permet pas d'agir sur le contrôle de la pression de cadmium pendant la croissance. La croissance du CdZnTe nécessite de connaître le comportement du matériau en fonction de la température et des pressions. La figure 1.14 présente les courbes de pression de vapeur de Cd et Te coexistant en équilibre avec le CdTe solide et liquide. Comme le montre la figure 1.14, la pression partielle de la vapeur de Cd pur (droite bleue) est 10 fois supérieure à celle du Te<sub>2</sub> (droite orange) quelque soit la température. Aussi, dans le cas du four H où la pression de Cd dans l'ampoule n'est pas contrôlée, le bain de CdZnTe devient plus riche en Te de par l'évaporation du Cd au dessus de la charge [14, 15, 16]. Par ailleurs, le défaut dominant dans le CdZnTe est la lacune de Cd  $V_{Cd}$  de par la nature rétrograde du solidus du CdTe [17]. En effet, lors de la phase de refroidissement (retour à la température ambiante), la composition en Te diminue entraînant des précipités de Te et des lacunes de Cd. De même, des défauts microscopiques assez gros (de quelques  $\mu\text{m}$  à  $20\text{-}30\mu\text{m}$ ) de type inclusions de Cd ou Te sont observés. Ces inclusions sont des volumes de liquide emprisonnés dans le cristal ; ces défauts sont de type cinétique puisque leur présence est liée à la vitesse de déplacement du gradient thermique parallèlement à lui même sur l'ampoule. De plus, des précipités de Te qui sont des défauts de type thermodynamique (liés au solidus rétrograde du CdTe) sont aussi observés et répartis de manière non uniforme dans le matériau.

Les lingots de CdZnTe ainsi obtenus par croissance VGF servent à la réalisation des substrats de CdZnTe pour l'épithaxie de la couche active de CdHgTe. Cette dernière peut être réalisée par épithaxie en phase liquide ou par jets moléculaires.

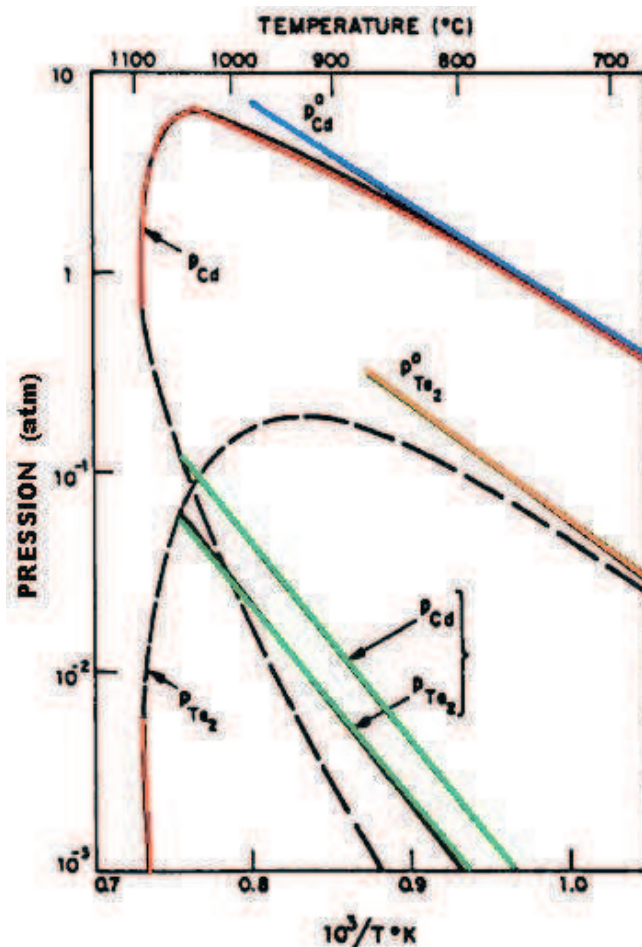


FIGURE 1.14 – Evolution des pressions partielles de Cd(g) et de Te<sub>2</sub>(g) coexistant en équilibre avec le CdTe solide et liquide en fonction de la température réciproque[13]. La droite bleue correspond à la pression de vapeur du Cd pur, la droite orange correspond à celle du Te<sub>2</sub>. Les courbes pleines en rouge (en pointillées) représentent les pressions partielles pour une croissance s'effectuant dans des conditions riche en cadmium (tellure). Les droites verte décrivent les pressions de sublimation congruente respectives du Cd et Te au dessus du CdTe.

### 1.1.3.2 Croissance de couches de CdHgTe par épitaxie en phase liquide

La croissance par épitaxie en phase liquide (EPL) est la méthode la plus développée et mature pour faire croître le CdHgTe destiné aux détecteurs infrarouge [18]. Elle consiste à mettre en contact le substrat avec une phase liquide sursaturée en l'élément voulu, qui précipite et cristallise sur le substrat. Parmi les différentes techniques d'EPL existantes, la plus utilisée est la méthode dite du "tiroir" horizontal utilisant une solution riche en tellure (cf. figure 1.15).

Plus précisément, le substrat poli de CdZnTe orienté dans la direction [111] est placé dans un embrèvement du tiroir en graphite et une solution riche en Te est placée dans un puits du corps de la nacelle sous lequel le tiroir coulisse horizontalement. Comme expliqué plus loin dans cette partie, une charge de HgTe est généralement placée dans un autre puits afin de fournir une pression de vapeur de Hg nécessaire pour limiter au maximum l'évaporation de Hg de la solution pendant les phases de précipitation et d'épitaxie et pendant la phase de refroidissement. La nacelle est introduite dans un tube dans lequel circulent des flux de gaz neutres ou réducteurs tels que l'argon ou l'hydrogène. La nacelle est

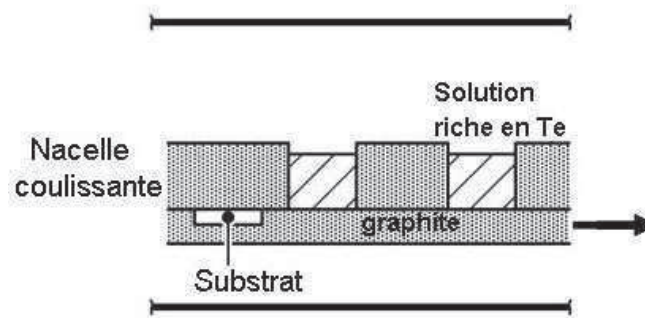
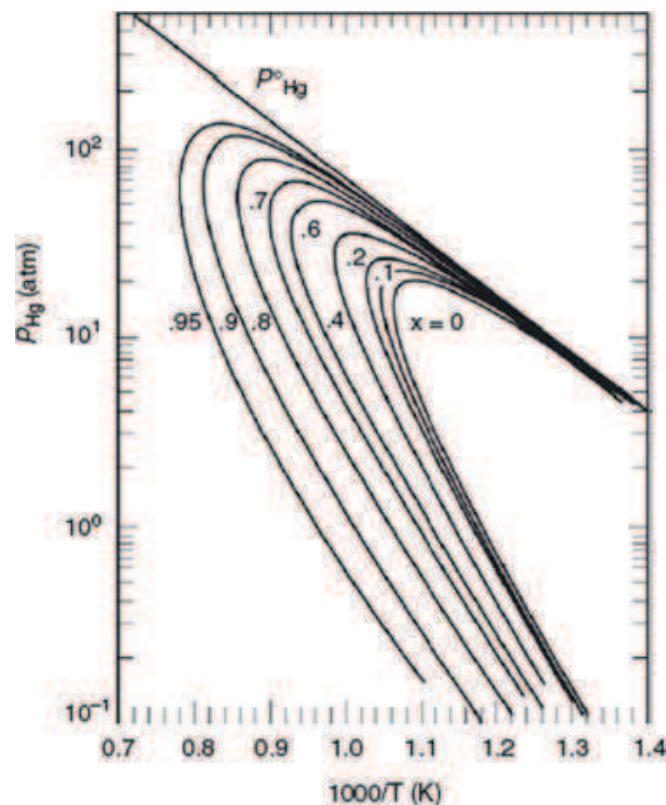


FIGURE 1.15 – Schéma de la technique de croissance EPL par la méthode du tiroir horizontal

soumise à une montée en température afin de faire fondre la solution. Puis, une descente en température programmée est initiée et lorsque la température est proche (mais inférieure) de celle du liquidus de la solution, le substrat est déplacé sous la solution et la croissance a lieu.

Pour effectuer la croissance du matériau CdHgTe, il est nécessaire de connaître les conditions de pression et de température dans lesquelles se trouve le domaine d'existence du matériau (cf. figure 1.16).

FIGURE 1.16 – Diagramme de la pression de Hg en fonction de la température pour des compositions  $x$  en Cd variables pour le  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  [19]

Dans le diagramme présenté dans la figure 1.16, les courbes représentent les pressions partielles de Hg pour les solutions solides de composition  $x$  où la solution solide est en équilibre avec la phase liquide et gazeuse. Ainsi, on voit que pour  $x=0.32$  et une température de croissance de  $470^\circ\text{C}$  ( $1000/T=1.3\text{K}^{-1}$ ),

le CdHgTe existe pour des pressions de Hg de 0.1 atm côté riche Te et 7 atm lorsqu'on se place du côté riche Hg. On comprend bien ainsi qu'il est préférable de se placer côté riche Te lors de la croissance du matériau afin de travailler avec des pressions de Hg faibles.

Les avantages de la croissance par EPL sont nombreux : d'une part, la pression partielle de mercure est faible et donc facile à maîtriser (0.1 atm aux températures de croissance standards  $400^{\circ}\text{C} < T^{\circ}\text{C} < 500^{\circ}\text{C}$ ), les besoins en volume des solutions sont faibles, la technique est simple et économique. D'autre part, la solubilité du cadmium et du mercure dans le tellure est importante, permettant des vitesses de croissance élevées (environ  $6\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Cependant, comme nous le décrirons plus tard dans le chapitre 2, dans le cas d'échantillons de CdHgTe réalisés par EPL, nous observons une surface plus riche en mercure du fait de la compensation effectuée par la source solide de HgTe pendant la phase de refroidissement de la couche épitaxiée. Par cette technique de croissance en phase liquide, le dopage p est principalement dû à la concentration en lacunes de mercure dans le matériau, défaut intrinsèque au CdHgTe. Nous nous attarderons sur ce point dans la partie "Problématique du dopage".

Cette technologie d'épitaxie en phase liquide n'est pas adaptée pour les structures complexes avancées à base de CdHgTe telles que l'architecture p/n nécessaires pour les dernières générations de détecteurs. Aussi, d'autres techniques de croissance ont été développées, notamment les technologies d'épitaxie en phase vapeur telles que l'épitaxie par jets moléculaires (EJM).

### 1.1.3.3 Croissance de couches de CdHgTe par épitaxie par jets moléculaires

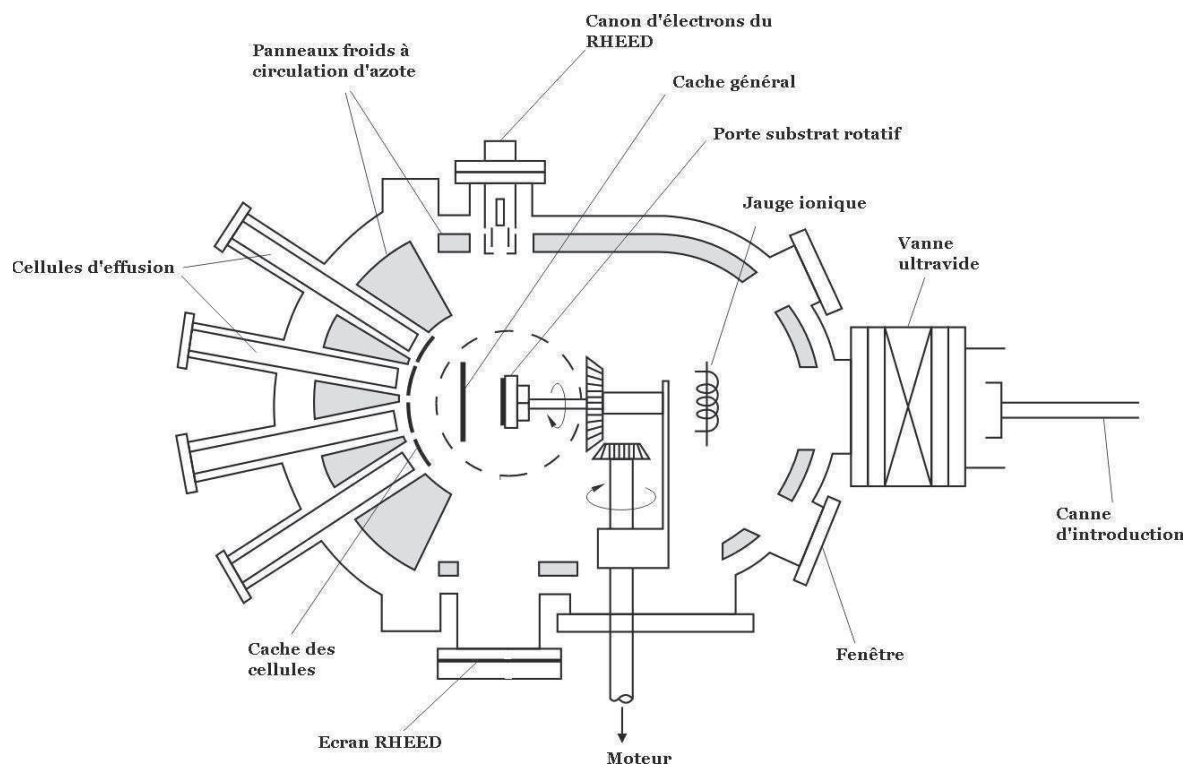


FIGURE 1.17 – Schéma général d'un bâti d'EJM

La technique de croissance du CdHgTe par EJM a vu le jour dans les années 1980 après avoir fait ses preuves dans la croissance de matériaux III-V [20]. Cette croissance est effectuée dans des conditions hors

équilibre. C'est une méthode de croissance cristalline sous ultravide ( $\approx 10^{-10}$ Torr). Ce vide garantit que le libre parcours moyen des molécules soit plus important que la distance entre les cellules et le substrat. Ainsi les molécules provenant de la cellule auront peu de collisions entre elles, régime dit ballistique. Comme illustré dans la figure 1.17, différentes cellules d'effusion contenant les sources (Hg, Te, Cd) et les dopants (As, In) sont portées à une certaine température. Ainsi, les flux moléculaires ou atomiques vont converger vers la surface du substrat monocristallin (dans notre cas le CdZnTe). Les éléments atomiques alors sublimés sont tout d'abord adsorbés à la surface, puis diffusent et le processus de nucléation aura lieu. La température de croissance est inférieure à 200°C. L'intérêt de l'EJM par rapport à l'EPL est de pouvoir modifier les conditions de croissance de façon dynamique pendant la croissance ainsi qu'ajouter des dopants extrinsèques. De plus, on peut effectuer des recuits in-situ, réaliser la croissance sur une zone spécifique du substrat et changer la composition en cours de croissance afin de réaliser des détecteurs bispectraux par exemple.

Contrairement à l'EPL, la croissance par EJM des couches de CdHgTe est réalisée sur des substrats de CdZnTe orientés suivant la direction [211] afin d'éviter la formation de macles dans la couche de CdHgTe. La croissance EJM est aussi effectuée côté riche en tellure pour éviter de travailler avec des pressions de Hg trop importante. De plus, les coefficients de collage des différentes espèces entraînent un "collage" immédiat du tellure incident sur la couche, fixant alors la vitesse de croissance du matériau.

Néanmoins, les matériaux réalisés par EJM présentent plus de défauts que ceux réalisés par EPL. En effet, de par la difficulté du contrôle de l'homogénéité et de la stabilité de la température pendant la croissance par EJM, de nombreux défauts ( $\geq 2000/\text{cm}^2$ ) tels que des précipités de tellure ou des "voids" correspondant à des micro trous sont communément observés sur les couches réalisées par EJM [21]. Plus précisément, lorsque la température de croissance est trop faible, des défauts de type microvoids sont mesurés. Au contraire, lorsque la température de croissance est trop élevée, on observe plutôt des précipités de tellure [22, 23]. Pour limiter ces défauts structuraux, un contrôle de la température du substrat à 1°C près doit être possible.

## 1.1.4 Problématique du dopage

### 1.1.4.1 Dopage de type p intrinsèque par les lacunes de mercure dans le CdHgTe

Pour bien comprendre la problématique du dopage intrinsèque par les lacunes de mercure, il est essentiel de présenter en détail ce défaut et ses propriétés.

#### Nature de la lacune de mercure dans le CdHgTe

La lacune de mercure est un défaut intrinsèque de type double accepteur dans le CdHgTe. En effet, l'ionisation de ce défaut entraîne la création de 2 trous dans le réseau cristallin d'où la présence de deux niveaux accepteurs : la lacune neutre  $V^0$  est ionisée en  $V^-$  qui elle-même est ensuite ionisée en  $V^{--}$ . Dans la littérature, une seule énergie d'ionisation de ce défaut comprise entre 9.5meV et 12meV a été mesurée par effet Hall en température pour des compositions variant entre 22% de Cd et 35% de Cd [24, 25]. De même, les mesures optiques par photoluminescence publiées ne reportent qu'un seul pic d'émission attribué à la lacune de Hg, situé entre 12meV et 15 meV en dessous de la recombinaison bande-à-bande [26, 27, 28]. Ainsi, la nature double acceptrice de la lacune de Hg n'a jamais été mise en évidence, que ce soit de façon électrique par effet Hall ou optique par PL.

Berding et al [29] calculèrent l'énergie de formation nécessaire pour produire une lacune de mercure dans le CdHgTe d'environ 2.09eV pour une composition en Cd de 22%. Notons que l'énergie nécessaire pour créer une lacune de Cd est de 4.7eV. Aussi, de par sa faible énergie de formation, la lacune de mercure est le défaut dominant lors de la croissance du CdHgTe et lors des traitements thermiques de la couche.

### Contrôle du dopage par les lacunes de mercure dans le CdHgTe

Le dopage p intrinsèque par les lacunes de mercure nécessite de contrôler les paramètres de croissance tels que la température et la pression. Un recuit appelé "recuit p" est communément utilisé pour fixer le niveau de lacunes de mercure autour d'une densité connue de  $3 \cdot 10^{16}$  at.  $\text{cm}^{-3}$ . Ce recuit est réalisé sous vide à  $330^\circ\text{C}$  pendant 1h. Les échantillons dopés intrinsèquement à la lacune de mercure non recuits et recuits p présentent un dopage de type p. Au contraire, un "recuit n" peut être employé pour combler les lacunes de mercure et abaisser le taux de ces défauts. Celui-ci consiste à chauffer le matériau pendant 5 jours à  $200^\circ\text{C}$  sous atmosphère saturée en mercure. Un dopage résiduel de type n à  $10^{14}$   $\text{cm}^{-3}$  est alors obtenu. La figure 1.18 présente les concentrations de lacunes de Hg en fonction de la température du recuit et de la pression de mercure calculées par Vydyanath [30].

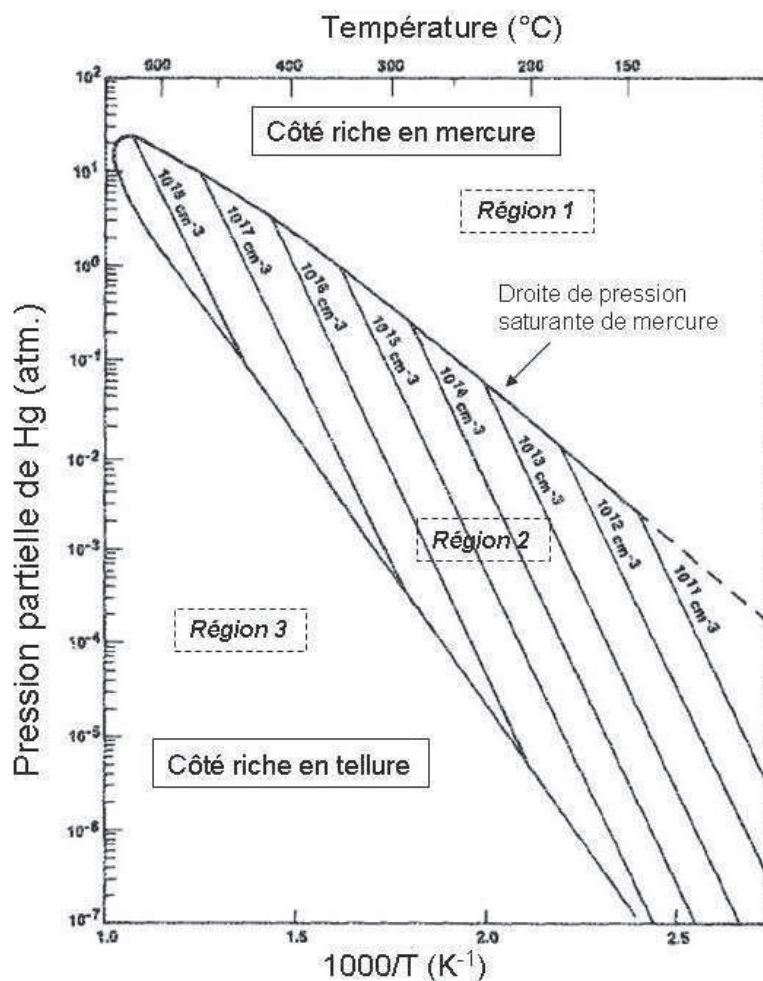


FIGURE 1.18 – Zone d'existence du  $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$  solide et évolution de la concentration en lacunes de mercure en fonction de la température du recuit et de la pression de mercure [30]

La région 1 sur le graphe est située au dessus de la droite de pression de mercure. La région 2 est une zone d'équilibre entre le CdHgTe solide et le mercure gazeux. Elle constitue donc la zone d'existence du matériau CdHgTe. Enfin, la région 3 est une zone où le matériau se décompose de par la trop faible pression de mercure en surface. Le recuit n est ainsi effectué dans la région côté riche en mercure. Le

recuit p précédemment détaillé est effectué dans la zone d'existence du matériau. D'après le graphe 1.18, on constate que la densité de  $3.10^{16}$  at.  $\text{cm}^{-3}$  de lacunes de Hg dans le matériau est obtenue pour une pression de Hg nulle (sous vide) à  $330^\circ\text{C}$ , caractéristiques du recuit p.

#### 1.1.4.2 Dopage de type p extrinsèque par l'arsenic dans le CdHgTe

Jusqu'en 1996, le dopage p du CdHgTe par EJM était obtenu de façon intrinsèque par les lacunes de mercure comme pour l'EPL. Puis de nombreux éléments tels que l'argent (Ag) [31], le lithium (Li) [32], l'or (Au) [33], l'antimoine (Sb), le bismuth (Bi), et le phosphore (P) [34] ont été utilisés pour doper extrinsèquement le CdHgTe, mais leur coefficient de diffusion trop élevé et leur comportement amphotère dans l'alliage ne correspondaient pas aux exigences de contrôle du dopage sur la profondeur des hétérostructures réalisées pour les détecteurs infrarouge [35, 36, 37]. Grâce à son faible coefficient de diffusion dans l'alliage [38, 39], l'arsenic a été choisi comme le meilleur candidat pour doper extrinsèquement le CdHgTe. Il permet la réalisation de détecteurs infrarouge à hétérostructures complexes telles que les détecteurs bispectraux, les détecteurs chauds et les systèmes en p sur n [40, 41, 42]. Une cellule d'effusion contenant de l'arsenic solide ou liquide peut alors être utilisée, de même qu'une cellule cracker pour casser les molécules d'arsenic ou encore une cellule plasma arsenic pour obtenir des flux atomiques. Les échantillons EJM dopés As que nous avons étudiés dans cette thèse ont été réalisés avec une cellule cracker (tableau 3.4 du chapitre 3, partie 2).

Le dopage p extrinsèque par incorporation d'arsenic consiste à remplacer un atome de tellure (Te), élément VI par un atome de la colonne V du tableau de classification périodique (l'arsenic As). Ainsi, le dopant incorporé dans le réseau cristallin se comporte comme un accepteur. La difficulté de ce dopage réside dans les conditions de croissance du CdHgTe par EJM. En effet, cette dernière se faisant sous atmosphère riche Te, des lacunes de mercure (site II) sont créées et l'arsenic va se placer préférentiellement dans ces sites cationiques vacants. Un recuit d'activation à haute température est alors nécessaire pour faire migrer les atomes d'arsenic jusqu'aux sites (VI) où il pourra jouer son rôle de dopant type p. Ce scénario était celui communément admis par Berding et al [43], Vydyanath [44], Schaake [45] dans la littérature jusqu'à ces dernières années. Il sera détaillé plus longuement dans le chapitre 3.

Or, comme nous le verrons dans le chapitre 3, des mesures d'absorption par rayons X (EXAFS) réalisées en 2009 par P. Ballet et al [46] ont révélé un scénario d'incorporation de l'arsenic différent : des complexes arsenic de type accepteur et donneur en proportion équivalente se forment lors de l'incorporation de l'arsenic. Le recuit d'activation renforce le complexe accepteur donnant alors au matériau son caractère électrique de type P. Ces différents complexes seront présentés en détails dans le chapitre 3.

La procédure de recuit se déroule en 2 étapes : après la croissance, un court recuit d'1h à haute température  $370^\circ\text{C}$  sous atmosphère riche mercure est utilisé afin d'activer l'As et lui permettre de jouer un rôle d'accepteur. Ce recuit est appelé "recuit d'activation" ou "recuit  $p_{act}$ " pour la suite de nos études. Puis l'échantillon subit un 2ème recuit, long, appelé "recuit n" toujours sous atmosphère riche mercure pendant 5 jours à  $200^\circ\text{C}$ . Son but est de diminuer la densité de lacunes de mercure intrinsèque au dessous du seuil du niveau de dopage résiduel, à environ  $10^{13}$  at. $\text{cm}^{-3}$  (le dopage résiduel du CdHgTe étant de l'ordre de  $10^{14}$   $\text{cm}^{-3}$  [30, 47] ainsi qu'en dessous du niveau de dopage arsenic fixé. Par ce dernier recuit, on s'assure que la conductivité mesurée par la suite est bien due à l'arsenic incorporé et non aux lacunes de mercure intrinsèques. Notons que le "recuit n" est le même que celui décrit précédemment dans la partie 1.1.4.1.

### 1.1.4.3 Dopage extrinsèque et défauts dans le CdZnTe

La qualité du substrat de CdZnTe sur lequel est épitaxiée la couche de CdHgTe joue un rôle considérable dans la qualité de la couche active de CdHgTe. En effet, les impuretés du substrat peuvent migrer dans la couche de CdHgTe épitaxiée par diffusion pendant la croissance [48]. Un exemple bien connu est le cuivre Cu qui diffuse rapidement du substrat jusqu'à la couche épitaxiée et entraîne une diminution de la durée de vie des porteurs ainsi qu'une conversion du type du dopage [49]. C'est pourquoi, afin de faire croître des couches de CdHgTe de bonne qualité, il est nécessaire d'avoir des substrats de CdZnTe avec une faible concentration de précipités, une concentration en zinc uniforme et surtout une faible concentration en impuretés.

De par la haute température à laquelle est effectuée la croissance et la pression partielle en Cd élevée (cf. partie 1.2.3.3), le défaut intrinsèque dominant dans le CdZnTe est la lacune de cadmium ainsi que des complexes associés. La lacune de Cd  $V_{Cd}$  est un double accepteur profond avec une énergie d'ionisation de 470meV pour le niveau doublement ionisé  $V_{Cd}^{2-}$  qui est responsable de la conductivité de type p du CdTe [50]. Bryant et al [51] ont mesuré la lacune de Cd dans son 1er état ionisé  $V_{Cd}^-$  à 50meV au dessus de la bande de valence. L'un des complexes le plus connu associé à la lacune de Cd et étudié est appelé "centre A" ( $V_{Cd}-D$ ), un complexe de type accepteur formé par une lacune de cadmium et un niveau donneur [52].

De même, on sait que les défauts structuraux tels que les dislocations et les microparticules de seconde phase telles que les inclusions et précipités de Cd ou Te dans la couche de CdZnTe affectent la qualité structurale et les performances électriques des couches de CdHgTe épitaxiées [53, 54, 55]. Plus particulièrement, les dislocations associées avec ces particules de Cd ou de Te peuvent servir de canaux pour diffuser du Hg de la couche épitaxiée CdHgTe jusqu'au substrat CdZnTe [56]. Le taux de dislocations généralement mesuré dans le CdZnTe est d'environ  $10^4 - 10^5 .cm^{-2}$  selon la qualité du matériau [57]. Une corrélation a été mise en évidence entre l'existence d'une bande d'émission mesurée à 1.47ev par photoluminescence appelée raie Y et la présence de dislocations dans le matériau. Ce point sera détaillé dans le chapitre 2.

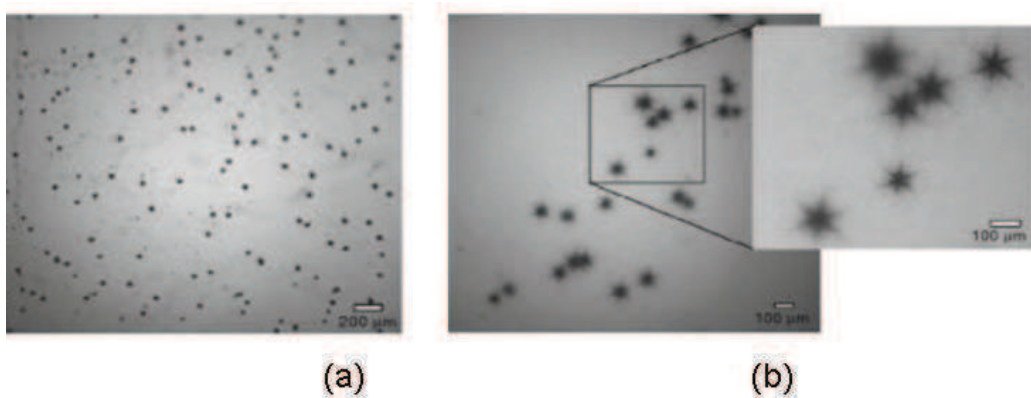


FIGURE 1.19 – Images d'inclusions de Te obtenues au microscope IR sur des cristaux de CdZnTe réalisées par croissance VGF à partir de solution riche Te. (a) Distribution aléatoire d'inclusions de Te, (b) Arrangement en étoile d'inclusions de Te [58]

La figure 1.19 [58] présente des images obtenues au microscope IR d'inclusions de Te sur des cristaux de CdZnTe réalisées par croissance VGF à partir de solution riche Te. Plus précisément, la figure 1.19 (a) montre une distribution aléatoire d'inclusions de Te, et la figure 1.19(b) un arrangement en étoile



d'inclusions de Te. Ces inclusions de Te sont de petite taille d'environ 2-4  $\mu\text{m}$ .

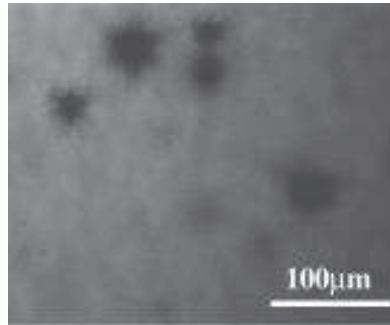


FIGURE 1.20 – Images d'inclusions de Cd obtenues au microscope IR sur des cristaux de CdZnTe réalisées par croissance VGF à partir de solution riche Cd [59]

Les inclusions de Cd sont de taille plus importante, entre 10-200  $\mu\text{m}$  comme le montre la figure 1.20.

De même, il est bien connu que les impuretés acceptrices communément présentes dans le CdZnTe font partie du groupe des alcalins (Li, Na, Cu) et seraient liées à la nature du creuset dans lequel est effectuée la synthèse et la croissance [60].

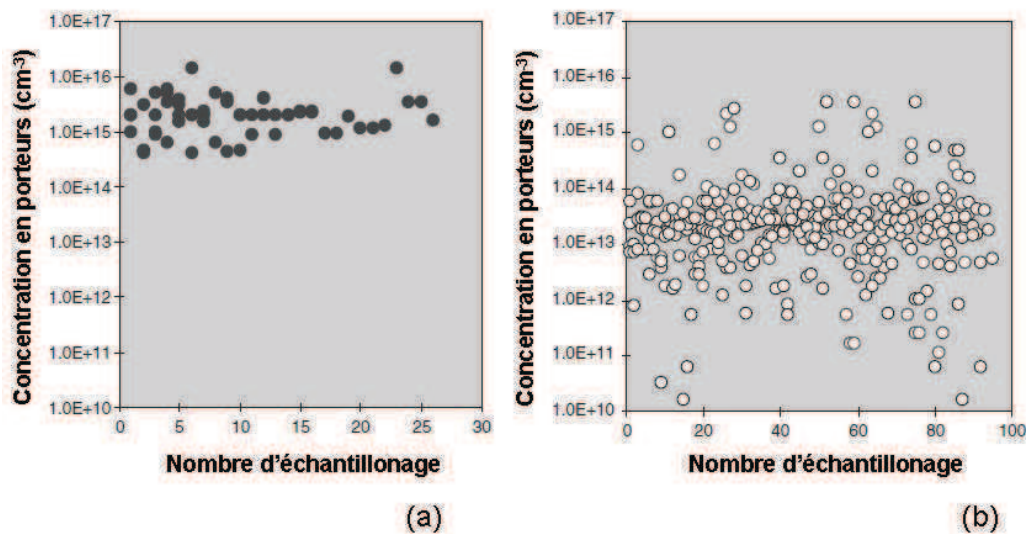


FIGURE 1.21 – Concentration en porteurs mesurée par effet Hall sur des polycristaux de CdTe dont la conductivité est de type p (a) polycristaux synthétisés dans un creuset en quartz (b) polycristaux synthétisés dans un creuset en pBN [61]

A titre d'exemple, la figure 1.21 présente les concentrations de porteurs mesurées par effet Hall sur des polycristaux de CdTe synthétisés dans un creuset en quartz et dans un creuset en pBN, dont la conductivité est de type p. Ces polycristaux constituent la charge solide initiale de CdTe à partir de laquelle est ensuite réalisée la croissance des lingots.

On constate que la concentration en porteurs de type p est 100 fois plus faible dans les polycristaux synthétisés dans un creuset en pBN que dans ceux réalisés dans un creuset en quartz. Aussi les conditions de synthèse de la charge solide de CdTe jouent un rôle majeur dans la pureté de la charge obtenue.

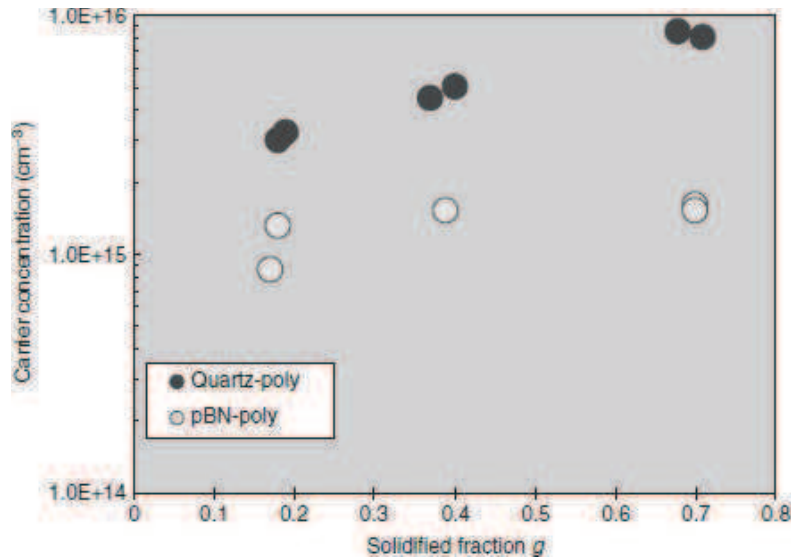


FIGURE 1.22 – Comparaison de la concentration en porteurs mesurée sur des lingots de CdZnTe réalisés par VGF dont la charge solide initiale a été synthétisée soit dans un creuset en quartz soit dans un creuset en pBN [62]

De plus, des mesures de concentrations d'impuretés réalisées par spectrométrie de Masse à Décharge Luminescente (GDMS) par Koyama et al [62] (cf. figure 1.22) sur des lingots de CdZnTe dont la charge solide initiale a été synthétisée soit dans un creuset en quartz soit dans un creuset en pBN montrent que la concentration en impuretés Li et Na est plus élevée dans les lingots de CdZnTe dont la charge solide a été synthétisée dans un creuset en quartz que dans un creuset en pBN. Aussi, la pureté du lingot de CdZnTe dépend étroitement de la pureté de la charge de CdZnTe initiale.

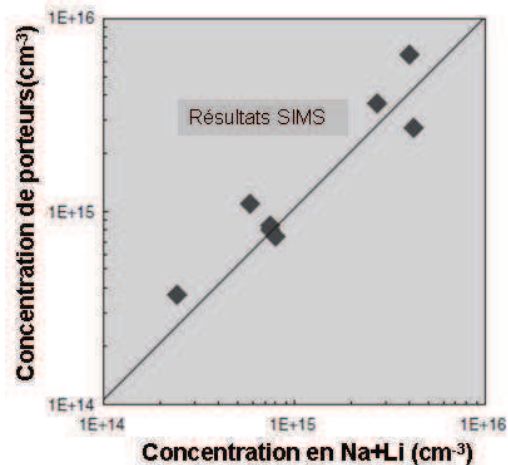


FIGURE 1.23 – Concentration de porteurs mesurés par effet Hall dans des cristaux de CdZnTe en fonction de la concentration en Na et Li mesurée par SIMS [62].

Le matériau quartz est probablement à l'origine de la contamination du matériau par des impuretés comme le Li et Na. Une forte dépendance entre la concentration en porteurs de type p mesurés électriquement dans le matériau et la somme des concentrations en éléments Na et Li mesurés par SIMS a été établie par Koyama et al [62], comme illustré dans la figure 1.23.

Une des exigences majeures d'un lingot (et d'une couche) de CdZnTe dans le cas des détecteurs infrarouge est sa transmission. En effet, le substrat se doit d'être totalement transparent au rayonnement IR puisque le système de détection CdHgTe/CdZnTe est éclairé face arrière. La première couche que traversent les photons est celle de CdZnTe. Yang et al [63] ont observé que l'absorption du rayonnement

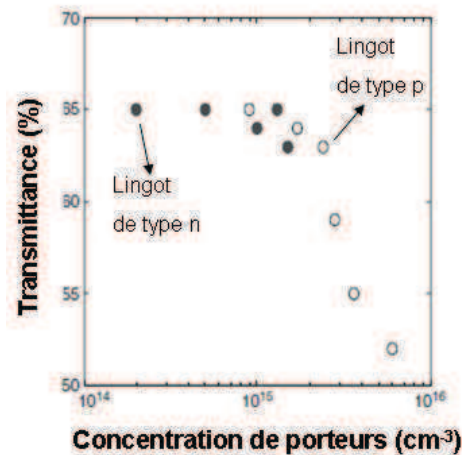


FIGURE 1.24 – Mesures de transmittance IR à  $16\mu\text{m}$  en fonction de la concentration de porteurs dans un lingot de CdZnTe [63].

IR est dominée vers les basses longueur d'onde par la diffusion des précipités alors que vers les grandes longueurs d'onde, ce sont les porteurs libres. La figure 1.24 montre la corrélation entre la transmission IR à  $16\mu\text{m}$  et la concentration de porteurs mesurés dans le matériau. On observe une chute significative de la transmittance avec l'augmentation de la concentration de porteurs pour les lingots de type p.

Plusieurs types de traitements thermiques ont été envisagés pour réduire la densité de précipités et augmenter la transmission IR [64, 65]. Cependant, ces traitements peuvent aussi conduire à l'activation d'impuretés.

## 1.2 Matériaux II-VI pour le photovoltaïque

Dans cette partie, nous allons présenter l'autre application au centre de cette thèse : la cellule solaire. Ainsi, nous commencerons par présenter le principe de la cellule photovoltaïque CdTe/CdS, puis nous aborderons les 2 matériaux utilisés pour réaliser la jonction p-n au coeur de la cellule : le CdTe et le CdS, et plus particulièrement la couche de CdS sur laquelle nos études optiques ont porté. Enfin, nous traiterons de la problématique du dopage dans la couche de CdS.

### 1.2.1 Principe de la cellule photovoltaïque CdTe/CdS

La figure 1.25 illustre l'architecture d'une cellule solaire à base de CdS/CdTe.

Dans cette configuration dite "superstrate" (figure 1.25), les rayons solaires traversent en premier le substrat. Ce dernier doit satisfaire plusieurs conditions : tout d'abord, il doit être particulièrement transparent à la lumière. Ensuite, la tenue mécanique de la cellule dépend en grande partie de l'épaisseur du substrat, aussi on utilise généralement une épaisseur supérieure au millimètre.

La couche déposée directement sur le substrat est un oxyde (TCO pour Transparent Conductive Oxyde) jouant le rôle d'électrode pour le contact avant, ainsi que de barrière contre les impuretés

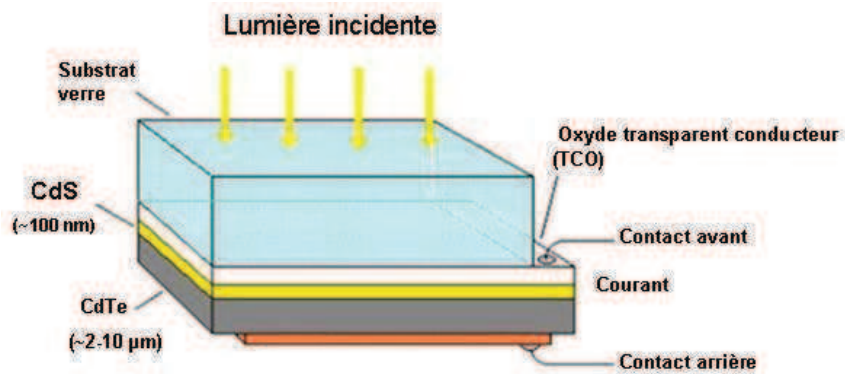


FIGURE 1.25 – Schéma d'une cellule solaire à base de CdS/CdTe, configuration "superstrate"

venant du substrat. Ainsi sa conductivité doit être bonne ( $> 1000 \text{ S.cm}^{-1}$ ) pour faciliter le transport des charges et comme pour le substrat, il doit être le plus transparent possible (transmittance de plus de 80 %) [66]. L'ITO (Tin doped Indium Oxide) ou le  $\text{SnO}_2$  dopé fluor qui ont une concentration de porteurs de charge d'au moins  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  sont généralement utilisés [67, 68]. Le TCO est fortement dopé n afin de le rendre le plus conducteur possible. Vient ensuite le coeur de la cellule : la jonction p-n constituée des couches CdS et CdTe.

Le CdS est un matériau polycristallin intrinsèquement de type n+ de par la présence naturelle de lacunes de soufre. Il possède une énergie de bande interdite importante, 2.42eV, ce qui lui permet d'être peu absorbant dans le visible. L'épaisseur de la couche est généralement assez faible (autour de 100 nm) pour limiter l'absorption dans l'ultraviolet et le bleu.

Comme précisé précédemment, le matériau absorbant de type p avec lequel le CdS crée la jonction est le CdTe polycristallin. En effet, le CdTe possède des défauts natifs intrinsèques telles que des lacunes de Cd, ce qui fait de lui un matériau intrinsèquement dopé p [69, 70]. Sa bande interdite est de 1.44eV. Son épaisseur est généralement comprise entre 2 et  $10 \mu\text{m}$  afin d'absorber tous les photons visibles et UV.

Le principe de la séparation des charges dans une jonction p-n a été expliquée précédemment dans la partie 1.1.1.

## 1.2.2 Matériau employé et propriétés

### 1.2.2.1 Structure cristalline

Le CdS peut cristalliser sous deux formes : blende de zinc (figure 1.26(a)) ou wurtzite (figure 1.26(b)). La forme la plus stable à haute température est la structure hexagonale wurtzite [71]. Celle-ci est en fait une variation de la structure blende de zinc. La différence entre ces deux structures est l'arrangement des atomes dans le réseau : alors qu'il est de type cfc dans la blende de zinc, les 2 sous-réseaux sont arrangés de façon hexagonale dans la structure wurtzite.

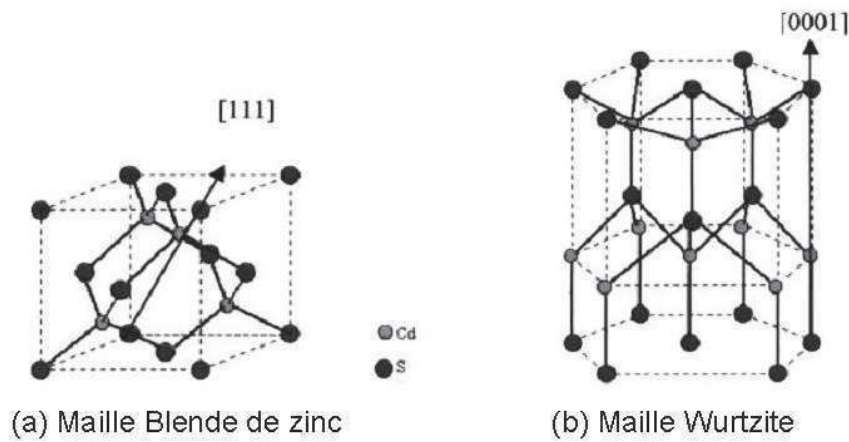


FIGURE 1.26 – Structures cristallines du CdS .

### 1.2.2.2 Structure de bande

La structure de bande du CdS est similaire à celle du CdTe, à la différence près que l'atome de soufre est encore plus électronégatif que le tellure (2.58 pour le soufre, 2.1 pour le tellure selon l'échelle de Pauling).

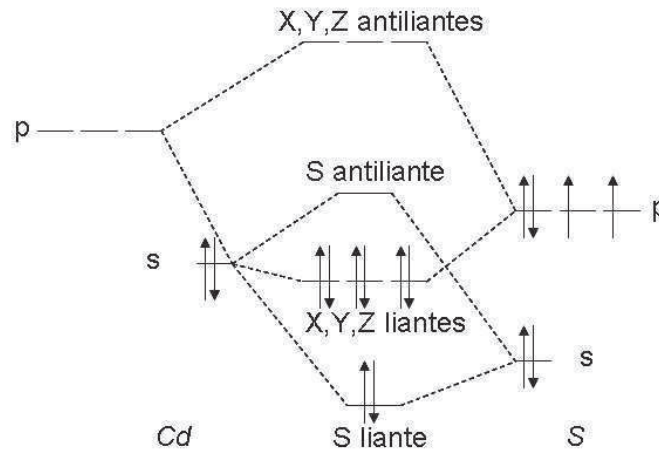


FIGURE 1.27 – Schéma des niveaux d'énergie de la molécule de CdS

Aussi, en considérant la molécule de CdS où Cd et S ont comme configuration électronique  $Cd = [Kr]4d^{10}5s^2$  et  $S = [Ne]3s^23p^4$ , on a comme pour la molécule de CdTe un recouvrement des orbitales sp avec les orbitales p du soufre encore plus proches des orbitales s du cadmium (illustré dans la figure 1.27). Ce couplage entraîne alors un niveau S liant plein et les niveaux X, Y, Z liants dégénérés. De plus, l'introduction du couplage spin-orbite donne 3 bandes de valence complexes à l'origine desquelles se trouvent les niveaux 3p du soufre. La bande de conduction est formée à partir des niveaux 5s de cadmium.

Le diagramme de bande du CdS est similaire à celui du CdTe mais avec un écart entre  $\Gamma_6$  et  $\Gamma_8$  (notés respectivement  $\Gamma_{1c}$  et  $\Gamma_{15v}$  sur la figure 1.28) plus important [73]. En effet, le gap du CdS à 300K est de 2.42K.

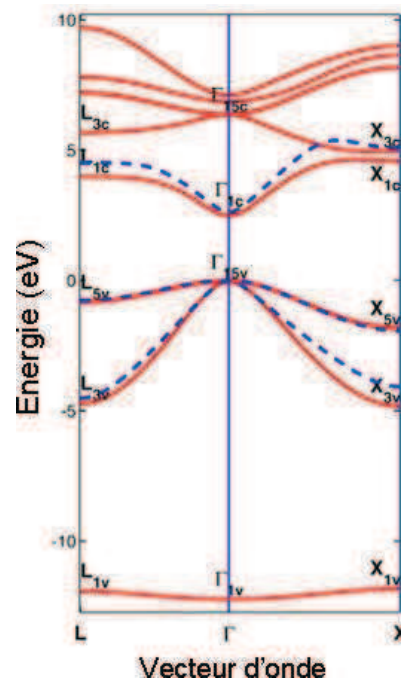


FIGURE 1.28 – Diagramme de bande du CdS autour du point de symétrie  $\Gamma$  calculé par [72].

### 1.2.3 Techniques de dépôt

Pour déposer la couche de CdS sur un substrat de verre, il existe plusieurs techniques dont la voie par bain chimique dite CBD (Chemical bath deposition) et la technique de sublimation communément appelée CSS (Close Space Sublimation) que nous avons étudiées. Nous présentons ici leur principe.

#### 1.2.3.1 Dépôt par bain chimique

Cette technique de CBD fait réagir différents composés selon l'équation de réaction suivante [74] :



Tout d'abord, une période de nucléation a lieu pendant laquelle une fine couche de métal de la famille des chalcogènes est déposée sur la surface du substrat. Ensuite vient la phase de croissance où lorsque toute la surface du substrat est recouverte de la couche métallique, celle-ci agit comme un catalyseur au regard de la condensation du CdS sur le substrat. Pendant cette phase, la composition chimique change ainsi que la vitesse de dépôt. Enfin la dernière phase apparaît lorsque les espèces ioniques sont consommées. La vitesse de dépôt se met alors à chuter et la croissance s'arrête. Une étape de recuit est nécessaire pour faire cristalliser le CdS sous la forme wurtzite plutôt que blende de zinc. En effet, les couches de CdS réalisées par CBD ont tendance à former une phase cubique et présentent alors une mauvaise qualité cristalline [75]. De plus, il a été remarqué que cette étape de recuit favorise aussi une augmentation de la valeur de la bande interdite du CdS et permet une ré-évaporation des atomes de soufre excédentaires. Un recuit sous  $CdCl_2$  a été montré comme la méthode la plus efficace : après ce traitement, les couches de CdS recristallisent en phase hexagonale, de meilleure qualité cristalline et présentent une densité de défauts plus faible [76].

La cellule solaire présentant le rendement record de 16.5% a été obtenue en 2001 par l'institut américain NREL (National Renewable Energy Laboratory) [68] en utilisant une couche de CdS réalisée par CBD et une couche de CdTe réalisée par CSS. Le problème de la CBD est qu'elle est difficile à mettre en

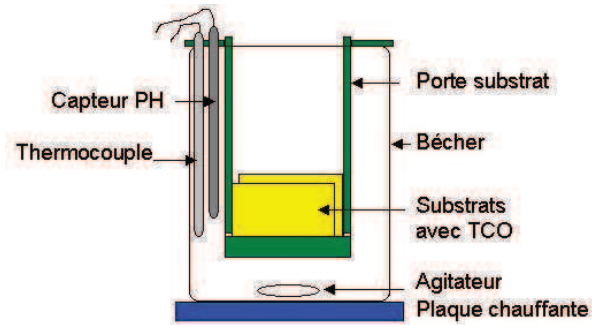


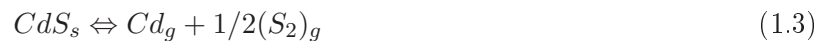
FIGURE 1.29 – Dispositif pour le dépôt de CdS par CBD

oeuvre pour réaliser des couches de grande surface. C'est pourquoi on utilise aussi la technique de CSS pour déposer des couches de CdS.

### 1.2.3.2 Dépôt par sublimation

Cette technique se caractérise par une grande proximité entre la source solide de CdS à sublimer et le substrat :  $\approx 1\text{mm}$  maximum. La figure 5.13 schématise le dispositif de dépôt par Close Space Sublimation (CSS).

Cette technique de dépôt en phase vapeur s'effectue en 3 étapes majeures. Tout d'abord, la source de CdS solide est sublimée à une température  $T_{source}$  suivant la réaction



Puis les espèces volatiles obtenues sont transportées par diffusion thermique vers le substrat et le CdS se dépose sur le substrat avec la température  $T_{substrat} < T_{source}$  suivant la réaction chimique inverse à celle de l'équation 1.3.

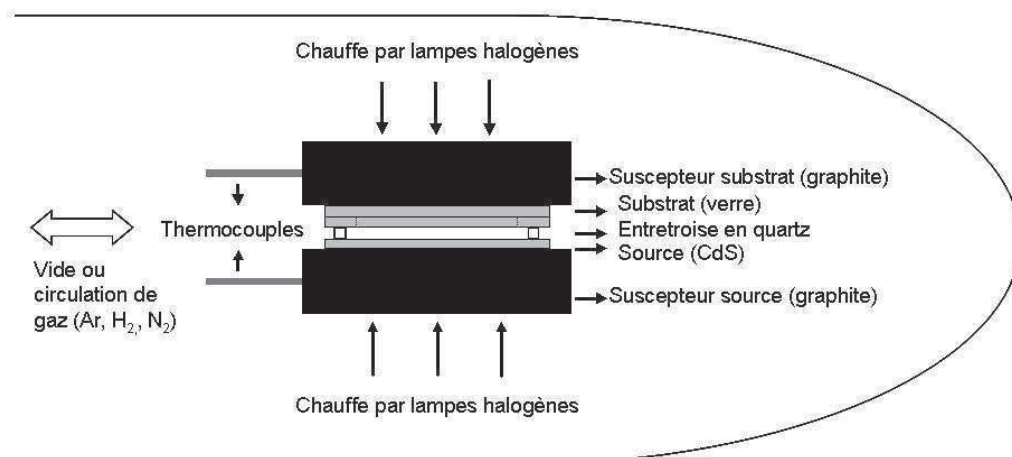


FIGURE 1.30 – Dispositif pour le dépôt de CdS par CSS

### 1.2.4 Problématique du dopage

Comme expliqué plus tôt, le défaut majeur dans le CdS est la lacune de soufre, lui conférant son dopage de type n. Kulp et al [77] mesurèrent par bombardement d'électrons l'énergie nécessaire pour le déplacement des atomes de soufre dans le réseau de CdS. Cette énergie est d'environ de 8.7eV. Ils identifièrent l'émission de photoluminescence associée aux lacunes de soufre autour de 1.65eV. Abken et al [78] étudièrent aussi par photoluminescence des couches de CdS polycristallin réalisées par CBD et CSS. Ils observèrent différents pics d'émission qu'ils comparèrent avec les mesures déjà présentes dans la littérature. Des transitions associées à la lacune de soufre, ainsi que des atomes de Cd en site interstitiel semblent avoir été identifiées. De même, Mendoza-Pérez et al [79] comparèrent l'intensité des pics de photoluminescence mesurés en fonction de la concentration en soufre et en cadmium dans le bain de CBD utilisé pour le dépôt de la couche de CdS. Plus précisément, ils comparèrent des performances de cellules mesurées par des caractérisations I-V avec l'évolution de l'intensité des pics de PL associés à la lacune de soufre et aux atomes de soufre en interstitiel en fonction du ratio S/Cd du bain chimique de dépôt. Leurs résultats semblent montrer que les lacunes de soufre contribueraient à diminuer la recombinaison des porteurs minoritaires à l'interface CdS/CdTe et aux joints de grain, entraînant ainsi une meilleure efficacité des cellules. Par ailleurs, les travaux de Chen et al [80], Rizwan et al [81], Vatavu et al [82] et Lee et al [83] sur l'effet de différents traitements thermiques effectués après le dépôt de CdS semblent montrer l'augmentation de la concentration de défauts telle que la lacune de Cd ainsi que l'incorporation d'autres défauts et impuretés non identifiés dans la couche. Ceux-ci perturberaient alors le contrôle du dopage de la couche de CdS.

## 1.3 Résumé du chapitre et contexte de l'étude

Pour conclure ce 1er chapitre, il est important de retenir les différents problèmes posés par les 3 matériaux étudiés en matière de dopage. Le CdHgTe est un matériau dont la maîtrise et le contrôle du dopage est primordial pour la bonne réalisation de la jonction p-n dans la photodiode constituant le détecteur infrarouge. Le matériau CdHgTe est dopé intrinsèquement de type p par les lacunes de mercure. Quelle que soit la technique de croissance utilisée, ces défauts sont présents dans la couche de CdHgTe. Or, les propriétés de ces lacunes de mercure double accepteurs telles que leurs énergies d'ionisation sont encore mal connues dans la littérature. Dans ce travail de thèse, nous avons identifié les deux niveaux accepteurs de la lacune de mercure en corrélant des mesures optiques par photoluminescence avec des mesures électriques par effet Hall en température. Plus précisément, les énergies d'ionisation des 2 niveaux accepteurs ont été mesurées et la propriété de "U-négativité" de la lacune de mercure dans le CdHgTe pour certaines compositions de Cd a été montrée.

Par ailleurs, l'alliage CdHgTe peut être dopé extrinsèquement par incorporation d'arsenic pendant la croissance par épitaxie par jets moléculaires. Des mesures d'absorption de rayons X sur des échantillons dopés As réalisées par P. Ballet et al [46] en 2009 ont permis une nouvelle interprétation du processus d'incorporation et d'activation de l'arsenic. La formation de différents complexes arsenic de type accepteur et donneur avant et après le recuit d'activation a été observée. Le dopage p du CdHgTe serait alors dû au renforcement du complexe accepteur après le recuit d'activation de l'arsenic. Ces complexes arsenic jusqu'alors mesurés uniquement par EXAFS ont été identifiés par des mesures de photoluminescence dans ce travail de thèse. Les énergies d'ionisation des différents complexes arsenic avant et après l'activation de l'arsenic ont été mesurées. Des mesures électriques par effet Hall en température ont permis de confirmer ces énergies d'activation ainsi que la concentration en niveaux accepteurs et donneurs liés à la proportion des complexes précédemment quantifiée par EXAFS.



De plus, le dopage de l'alliage CdZnTe constituant le substrat sur lequel est épitaxiée la couche active de CdHgTe est lui aussi essentiel. En effet, la présence d'impuretés, dopants extrinsèques dans ce matériau peut entraîner une diminution de sa transparence au rayonnement infrarouge. De plus, des impuretés dans la couche de CdZnTe peuvent aussi migrer par diffusion jusqu'à la couche de CdHgTe pendant son épitaxie pouvant entraîner une diminution de la durée de vie des porteurs voire un changement du type de dopage. Des défauts intrinsèques sont également naturellement présents dans le CdZnTe tels que la lacune de Cd qui se complexe avec un niveau donneur inconnu formant alors "un centre A". Pendant ce travail de thèse, des comparaisons entre les spectres de photoluminescence d'un échantillon absorbant le rayonnement infrarouge avec un échantillon non absorbant ainsi qu'un échantillon commercial de référence ont été effectuées. Celles-ci ont mis en évidence la présence de lacunes de Cd et d'antisites de Te responsables de l'absorption du rayonnement infrarouge dans l'échantillon absorbant. La zone absorbante du lingot serait ainsi plus riche en tellure que la zone non absorbante. De même, des impuretés alcalines provenant de l'ampoule de quartz dans laquelle est effectuée tout d'abord la synthèse de la charge initiale de CdZnTe puis la croissance du lingot ont été identifiées par photoluminescence et spectrométrie de masse et associées à la complexation de la lacune de cadmium entraînant la formation de centres A. Ces impuretés sont présentes essentiellement dans les zones proches des bords du lingot d'après nos mesures.

Enfin, le matériau CdS utilisé dans la cellule solaire CdTe/CdS est dopé intrinsèquement de type n par la lacune de soufre. D'autres défauts telles que des atomes de Cd et de S en site interstitiel ont été observés dans la littérature [79, 78, 83]. L'étude de l'effet de différents recuits après dépôts de CdS par CBD et CSS présents dans la littérature [80, 81, 82, 83] montre que ces traitements thermiques permettraient le renforcement de défauts structuraux ainsi qu'un dopage extrinsèque par l'incorporation d'impuretés dans la couche de CdS. Dans nos travaux, nous avons mesuré l'énergie d'ionisation associée à la lacune de soufre. De même, en comparant les spectres de photoluminescence de couches de CdS réalisées par CBD et CSS et ayant subi différents traitements thermiques, nous avons observé une incorporation différente de l'oxygène dans la couche de CdS selon le mode de dépôt utilisé. La signature optique de l'oxygène en site interstitiel a par ailleurs été identifiée. Une corrélation entre les spectres de photoluminescence et les performances finales des cellules solaires a également été effectuée et a montré un rôle particulier des atomes de Cd en site interstitiels dans le CdS sur l'amélioration des performances du dispositif.

Pour mener à bien les études du dopage dans ces trois matériaux II-VI, différentes techniques expérimentales ont été utilisées telles que la photoluminescence et l'effet Hall. Le principe de ces deux techniques sera présenté dans le chapitre 2.

## Chapitre 2

# Caractérisation des couches et techniques expérimentales

Pour caractériser les couches de matériaux II-VI, 2 techniques expérimentales ont été utilisées : la photoluminescence technique de caractérisation optique, et l'effet Hall technique de caractérisation électrique. Ces 2 techniques seront décrites en détails dans ce chapitre. Tout d'abord, nous décrirons le principe de la photoluminescence, ainsi que les 2 bancs expérimentaux utilisés pour nos études en particulier le banc IR que nous avons monté dans le cadre de cette thèse. Nous développerons ensuite les différentes transitions optiques mesurées par photoluminescence et terminerons par la problématique de l'état de surface des échantillons lors de la caractérisation par PL. Puis nous exposerons la technique d'effet Hall avec les paramètres mesurables telles que la densité de porteurs et la mobilité et aborderons les problématiques de collision et diffusion influant sur la mobilité. Enfin, une étude théorique de l'évolution de la concentration des porteurs mesurés par effet Hall en fonction de la température sera réalisée pour mieux comprendre ensuite nos résultats présentés dans le chapitre 3.

### 2.1 Caractérisation optique par photoluminescence

#### 2.1.1 Principe

La photoluminescence est une technique de caractérisation optique non destructive. Elle consiste à exciter les électrons d'un matériau avec une source monochromatique de longueur d'onde inférieure à la longueur d'onde de coupure. Les photons incidents sont absorbés par le matériau et créent des paires électrons-trous (cf. figure 2.1). Les électrons alors montés dans la bande de conduction vont se désexciter en émettant des phonons puis vont chercher à se recombiner de façon radiative avec les trous laissés dans la bande de valence ce qui émet un signal. La présence de niveaux d'énergies dans la bande interdite dus aux impuretés intrinsèques ou dopants intentionnels vont être des centres de recombinaisons favorables pour les paires-électrons, à basse température. Quand l'énergie thermique augmente, les niveaux accepteurs ou donneurs vont petit à petit s'ioniser et seule la recombinaison bande à bande sera observable. La photoluminescence consiste donc à détecter le signal dû aux recombinaisons radiatives, soit de longueur d'onde correspondante à l'énergie de la bande interdite du matériau soit à une énergie plus basse liée à la présence de niveaux d'impuretés présents dans la bande interdite. Elle permet ainsi d'identifier les défauts dans le matériau, que ce soit des impuretés substitutionnelles (accepteurs, donneurs), comme des défauts intrinsèques ou structuraux. De plus, dans les alliages ternaires comme le CdHgTe et le CdZnTe, la mesure de l'émission bord de bande (émission haute énergie) permet de déterminer approximativement l'énergie de la bande interdite du matériau, et donc la composition.

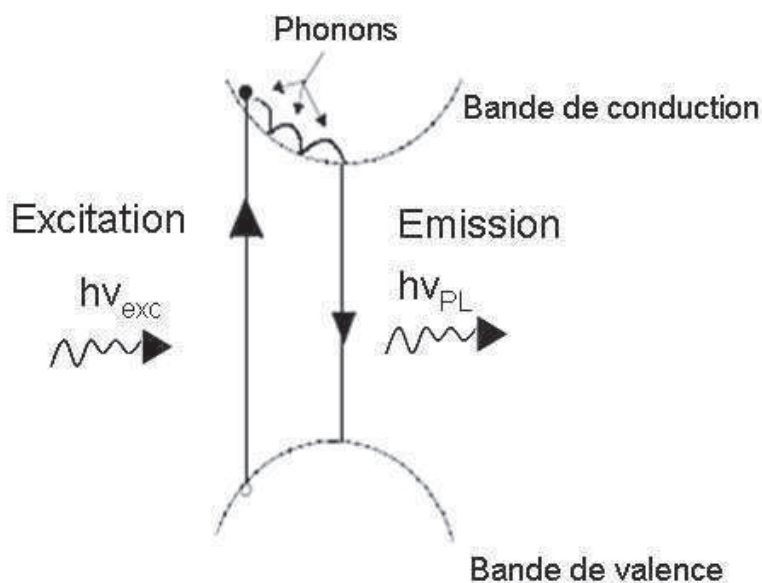


FIGURE 2.1 – Schéma simplifié du principe de la photoluminescence

### 2.1.2 Description du banc infrarouge monté au laboratoire

Le schéma synoptique du banc de caractérisation de PL dans l'infrarouge monté au laboratoire pendant la 1ère année de thèse est présenté figure 2.2. Ce montage a été mis en oeuvre pour des échantillons émettant entre  $1\mu\text{m}$  dans le proche infrarouge ou SWIR (Short Wave Infra Red) jusqu'à  $12\mu\text{m}$  dans le lointain infrarouge LWIR (pour Long Wave InfraRed), ce qui nécessite des composants optiques spécifiques. En effet, les lentilles communément utilisées sur les bancs de photoluminescence sont inadaptées dans notre cas, leur caractère chromatique empêchant de pouvoir focaliser ou collimater toutes les longueurs d'onde dans l'infrarouge. Aussi, des miroirs paraboliques revêtus d'une fine pellicule d'or ont dû être utilisés, compliquant le réglage du trajet optique.

Chaque composant ou moyen technologique mis en oeuvre dans ce dispositif expérimental est présenté dans la suite de ce chapitre.

#### Cryogénie : environnement de l'échantillon

L'échantillon à étudier est placé dans un cryostat à flux d'hélium, permettant des études de 7K à 300K. L'échantillon est collé par de la graisse à vide sur un support en cuivre fixé à l'extrémité d'un doigt froid. La graisse à vide permet de renforcer la qualité de l'échange thermique entre le support et l'échantillon. Le signal de PL émis par l'échantillon traverse une fenêtre du cryostat. Celle-ci est modulable : en quartz pour les courtes longueurs d'onde et en KBr (Potassium Bromide) pour les longues longueurs d'onde émises par l'échantillon. Pour activer la circulation d'hélium, on introduit une canne de transfert dans la bouteille d'hélium liquide et l'autre partie de la canne comprenant le doigt froid est introduite dans le cryostat. Une régulation de température est connectée au cryostat pour pouvoir faire varier la température de l'échantillon pour des études spécifiques.

#### Sources d'excitation

Deux lasers sont disponibles sur le banc dont l'énergie d'excitation associée est supérieure à celle des gaps des matériaux étudiés : un laser solide vert émettant à  $532\text{nm}$  et un laser de type YAG émettant à

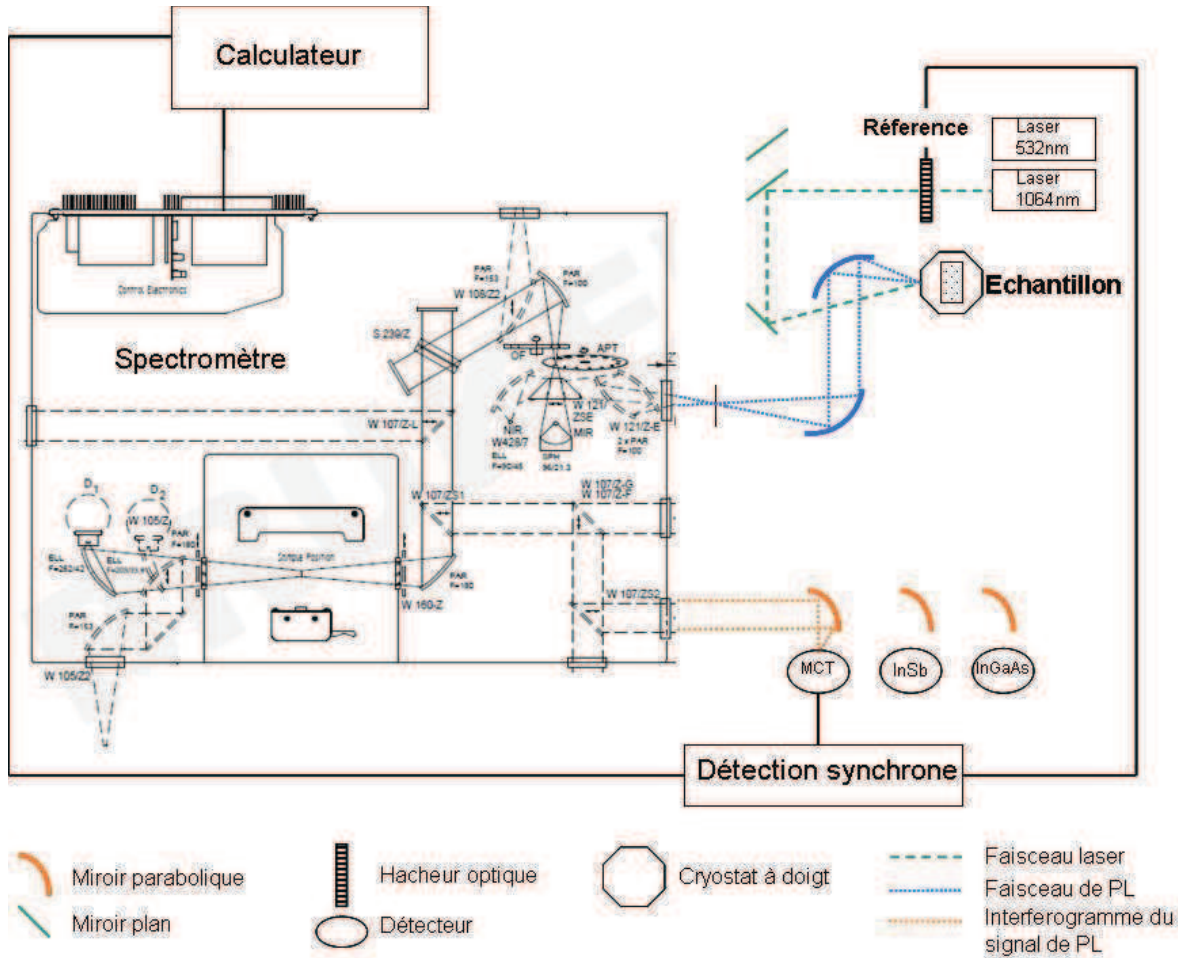


FIGURE 2.2 – Dispositif expérimental de photoluminescence dans l’infrarouge

1064nm. Le laser vert excite à une énergie supérieure à celle du gap des matériaux étudiés, et nous avons observé un phénomène de chauffe de l'échantillon. En effet, de cette façon, on excite les porteurs trop loin de la bande interdite, et ces derniers vont donc se désexciter fortement jusqu'au bas de la bande de conduction en émettant des phonons, et donc de l'énergie thermique. Aussi, il faut choisir avec attention le laser le mieux adapté à la bande interdite du matériau que l'on souhaite étudier. Le laser à 1064nm s'est ainsi avéré plus adapté pour l'IR.

### Collection et focalisation du signal de PL

Comme abordé dans l'introduction de cette partie, la collection du signal est assurée par des miroirs paraboliques concaves. Deux miroirs sont placés à l'entrée du cryostat de façon à collecter le signal de photoluminescence et à le focaliser à l'entrée du spectromètre (plus précisément à son plan focal situé à 2cm de la fenêtre d'entrée du spectromètre). Les miroirs ont des focales de 10cm et sont montés sur des platines de microdéplacements à 3 axes.

### Spectromètre à transformée de Fourier FTIR

Le spectromètre utilisé est un Vertex 70. Son fonctionnement est basé sur le principe de l'interféro-

mètre de Michelson. Il est constitué de deux miroirs orthogonaux (dont un mobile), d'une lame semi-transparente et d'une séparatrice placée à  $45^\circ$  des axes des miroirs. La séparatrice est modulable, soit une  $\text{CaF}_2$  (difluorure de calcium) pour les basses longueurs d'onde, soit une Kbr (Potassium Bromide). L'orthogonalité des miroirs est asservie par un système d'alignement, de telle sorte que le spectromètre est insensible aux vibrations extérieures. Le miroir mobile bouge à une vitesse constante, ce qui permet d'obtenir l'interférogramme du signal en sortie du FTIR. C'est ce que mesure le détecteur externe. Un ordinateur effectue ensuite la transformée de Fourier inverse de cet interférogramme ce qui constitue les spectres de PL que nous interprétons.

### Détection du signal

En sortie du spectromètre, 3 détecteurs externes refroidis à l'azote liquide sont disponibles : 1 à base d'InGaAs pour les courtes longueurs d'onde ( $0.7\mu\text{m} < \lambda < 1.7\mu\text{m}$ ), 1 à base d'InSb pour les moyennes longueurs d'onde ( $1.7\mu\text{m} < \lambda < 5\mu\text{m}$ ) et un à base de CdHgTe pour les longues longueurs d'onde ( $\lambda > 5\mu\text{m}$ ). Devant chacun, un miroir parabolique amovible de focale 5.08cm est disposé afin de pouvoir sélectionner le détecteur adapté à la longueur d'onde étudiée. Ces détecteurs sont de type photovoltaïque, le signal qu'ils reçoivent éclaire une jonction p-n. On mesure alors la différence de potentiel aux bornes de cette jonction. La tension détectée est envoyée à l'entrée d'une détection synchrone. Un hacheur optique placé devant le faisceau laser module le laser et sert de référence d'entrée pour la détection synchrone. Un filtre passe bande est alors appliqué pour supprimer la composante liée au corps noir ambiant. Enfin, le signal filtré en sortie de la détection synchrone est envoyé au logiciel d'exploitation de spectres via un ordinateur qui calcule sa transformée de Fourier inverse pour en extraire le spectre de PL.

### 2.1.3 Description du banc utilisé pour la caractérisation dans l'UV-visible

Les matériaux CdZnTe et CdS émettent dans des gammes de longueur d'onde beaucoup plus faibles que le CdHgTe. En effet, le CdZnTe émet entre 0.7eV ( $1.8\mu\text{m}$ ) et 2.4eV ( $0.5\mu\text{m}$ ) selon la composition en Zn et les impuretés présentes dans le matériau et le CdS a une largeur de bande interdite de 2.6eV. Aussi une source d'excitation de longueur d'onde inférieure à 500nm est nécessaire pour étudier ces matériaux. Un autre banc de caractérisation optique par photoluminescence déjà existant au laboratoire a été utilisé. Le principe d'analyse est le même mais le montage expérimental est différent. Comme le montre la figure 2.3, des lentilles sont utilisées pour le trajet optique et focalisent le signal de PL. La source d'excitation est un laser YAG émettant à 488nm et doublé à 244nm. Le système de détection comprend un monochromateur de focale 550mm, équipé d'un réseau de  $600 \text{ traits} \cdot \text{mm}^{-1}$  couplé à une caméra CCD à base de silicium.

### 2.1.4 Spectroscopie optique

En photoluminescence, 3 processus de recombinaisons radiatives associées aux impuretés présentes dans le matériau associées à des niveaux dans la bande interdite contribuent au spectre : les recombinaisons excitoniques, les recombinaisons bande-niveau et les recombinaisons de paires. Ces recombinaisons peuvent se faire en associant des vibrations du réseau : les phonons. L'énergie de la recombinaison optique est alors diminuée de l'énergie d'un phonon. Un autre processus radiatif non associée aux impuretés mais que nous observerons aussi dans nos spectres est l'émission excitonique libre. Celle-ci sera aussi présentée dans ce chapitre.

Nous allons décrire ici ces 3 types de transitions avec pour chacune un spectre caractéristique de PL associé.

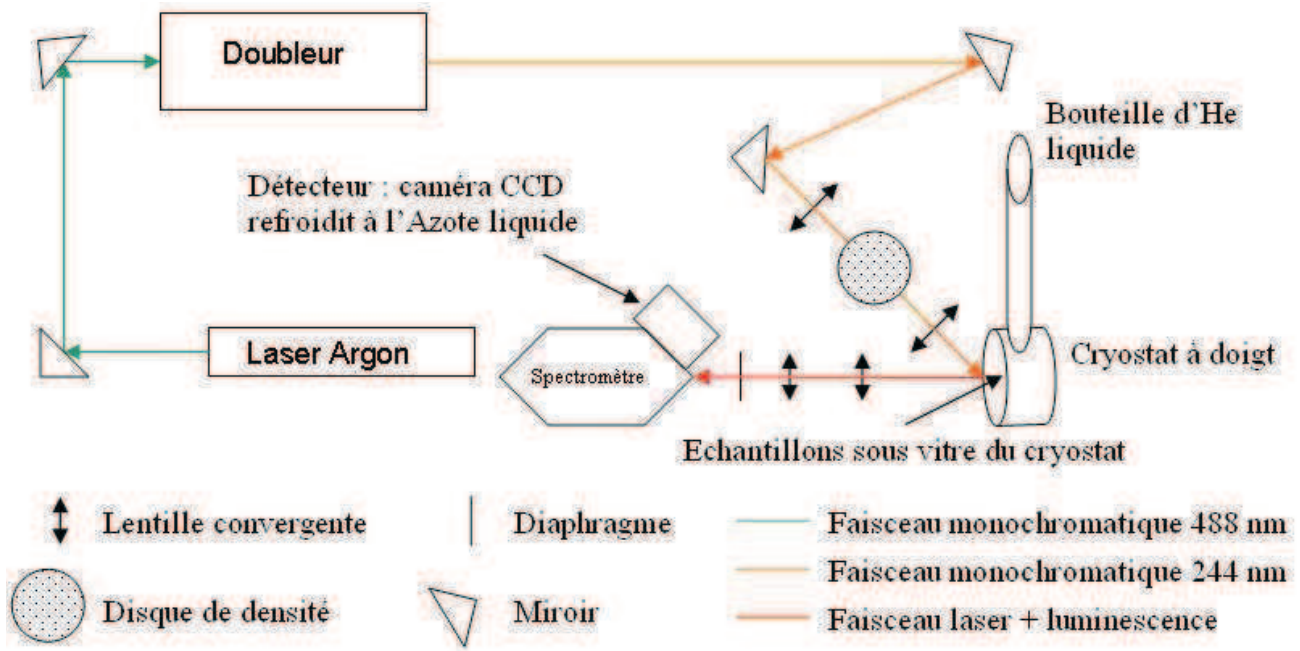


FIGURE 2.3 – Dispositif expérimental de photoluminescence dans l'UV-visible

### 2.1.5 Transitions excitoniques

Les transitions excitoniques présentées ici, exciton libre et exciton lié seront discutées et illustrées à partir du même spectre de PL dans lequel elles sont identifiées (cf. figure 2.4).

#### 2.1.5.1 Exciton libre

A basses températures, lorsqu'on excite les échantillons avec le laser, dans le cas de semi-conducteur de grande pureté et de bonne qualité cristalline, les électrons et les trous photogénérés respectivement dans la bande de conduction et la bande de valence sont attirés l'un vers l'autre par l'interaction coulombienne. Ils forment alors une quasi-particule appelée exciton [84]. Lorsque les électrons de la bande de valence écrantent l'interaction entre l'électron photogénéré et le trou comme c'est le cas dans la plupart des semi-conducteurs, on parle d'exciton de Wannier-Mott [85, 86] (la distance séparant l'électron et le trou est grande et l'énergie de liaison entre les 2 particules est faible). Aussi, on ne peut observer des recombinaisons excitoniques que dans des matériaux semi-conducteurs de bonne qualité cristalline. De plus, l'énergie de liaison de l'exciton dans le CdHgTe est très faible pour des compositions faibles en Cd (de l'ordre du meV) [87, 88] ce qui rend impossible sa mesure par PL. Dans nos études, ces recombinaisons n'ont été observés que dans le CdZnTe et le CdS. La figure 2.4 présente un spectre de PL à 10K d'un échantillon de CdZnTe comportant un pic lié à l'annihilation radiative de l'exciton libre (ou exciton dans son état fondamental) noté  $FE(n = 1)$

La force de liaison ou le potentiel coulombien  $U(r)$  entre l'électron et le trou formant l'exciton est :

$$U(r) = \frac{-e^2}{\epsilon r} [89] \quad (2.1)$$

où  $r$  est la distance entre l'électron et le trou, et  $\epsilon$  est la constante diélectrique du milieu.

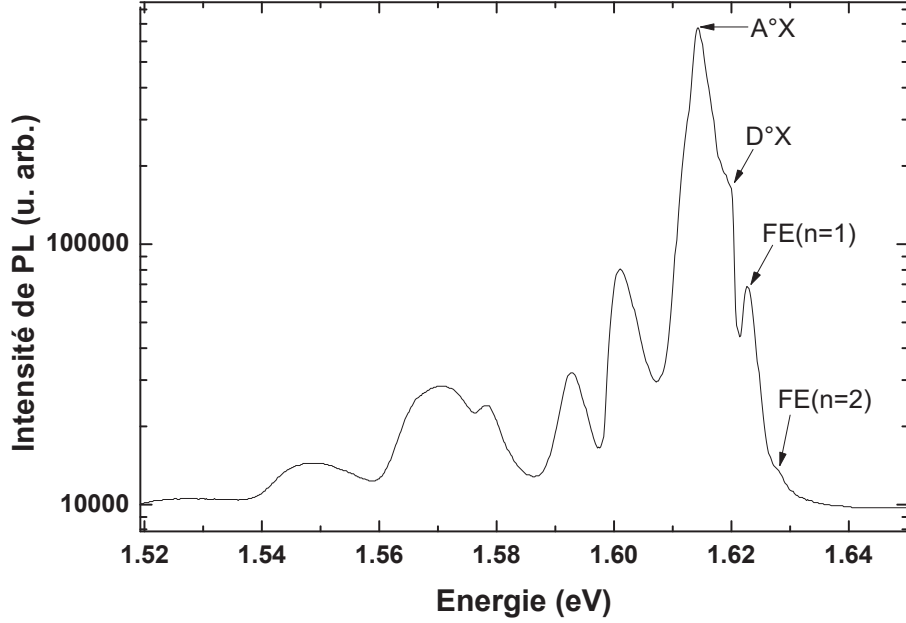


FIGURE 2.4 – Spectre de PL à 10K d'un échantillon de CdZnTe présentant des pics excitoniques

L'exciton est souvent décrit dans un modèle hydrogénoïde. En effet, le mouvement relatif de l'électron et du trou dans l'exciton est similaire à celui de l'électron et du proton à l'intérieur de l'atome d'hydrogène. Cependant, il faut noter que la différence des masses effectives entre l'électron et le trou n'est pas aussi importante que dans l'atome d'hydrogène. La fonction d'onde de l'exciton peut s'écrire comme une combinaison linéaire des fonctions d'onde de l'électron et du trou. L'équation de Schrödinger se résout alors avec un Hamiltonien qui représente cette interaction. On obtient alors un système analogue à l'atome d'hydrogène où la fonction d'onde de l'exciton s'écrit comme le produit d'une onde plane qui décrit le mouvement de son centre de masse et d'une fonction hydrogénoïde dans laquelle la masse et la charge de l'électron sont  $\mu$  et  $e/\sqrt{\epsilon}$ . Les énergies des états  $n$  de l'exciton sont donnés par la relation suivante :

$$E = E_n + \left[ \frac{\hbar^2 k^2}{2(m_e + m_h)} \right] [90] \quad (2.2)$$

où  $E_n = \frac{\mu}{2\hbar^2 n^2} \left[ \frac{e^2}{\epsilon} \right]^2$  et  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$ . Le rayon de Bohr  $a_B$  de l'exciton est  $a_B = \frac{\hbar^2 \epsilon}{\mu e^2}$ .

Plus simplement, la recombinaison d'un exciton entraîne l'émission d'un photon dont le pic de PL associé sera à l'énergie  $E = E_g - E_x$ ,  $E_x$  étant l'énergie de liaison de l'exciton libre. Les différents niveaux d'énergie de l'exciton libre sont alors  $(E_x)_n = \frac{(E_x)_1}{n^2}$  avec  $n$  un entier donnant les différents états d'énergie possibles de l'exciton libre,  $n=1$  correspond à l'état fondamental,  $n=2$ , au premier état excité, etc. L'énergie de liaison de l'exciton libre dans l'alliage de CdZnTe dépend de la concentration en Zn et varie linéairement entre 10meV pour le CdTe à 13meV pour le ZnTe selon la loi de Vegard.

Les pics de PL associés à l'état fondamental FE( $n=1$ ) et au 1er état excité FE( $n=2$ ) de l'exciton sur un échantillon de CdZnTe sont présentés dans la figure 2.4.

Dans le cas d'un spectre de PL typique de CdHgTe comme illustré par la figure 2.5, on observera plutôt à haute énergie la transition bande à bande faisant intervenir un électron de la bande de conduction et un trou de la bande de valence.

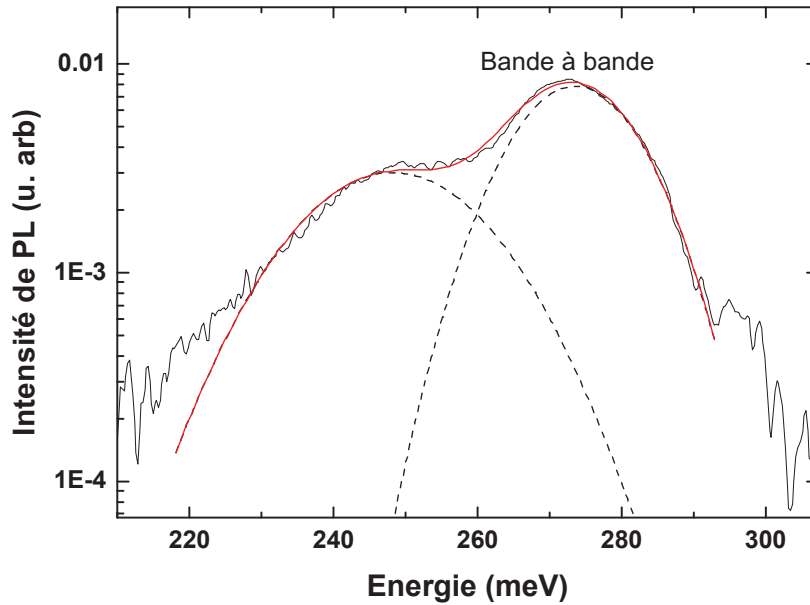


FIGURE 2.5 – Spectre de PL typique à 8K d'un échantillon de CdHgTe à 33% de Cd où l'on observe à haute énergie la transition bande à bande. Le pic à basse énergie sera discuté au chapitre 3.

Les pics de PL étant beaucoup plus larges du fait du désordre d'alliage, les pics de PL sont ajustés par des fonctions gaussiennes pour identifier les différentes contributions. L'identification du pic associé à la transition bande à bande nous renseigne ainsi sur le gap du matériau. Ces résultats sont commentés plus largement dans le chapitre 3.

### 2.1.5.2 Exciton lié

Lorsqu'une impureté, de type donneur ou accepteur est présente dans son état neutre dans le matériau, l'exciton est attiré vers cette impureté via l'attraction de Van der Waals. L'énergie de l'exciton est alors diminuée d'une valeur correspondant à l'énergie de localisation de l'exciton sur l'impureté. Il est alors énergétiquement favorable qu'il reste au voisinage de cette impureté, il devient alors un exciton lié. L'énergie de l'exciton lié est égale à l'énergie de l'exciton libre diminuée d'une énergie de localisation de l'exciton sur l'impureté :

$$E = E_g - E_x - E_{loc} \quad (2.3)$$

Les pics de PL associés à la recombinaison d'excitons liés sont généralement plus fins que ceux associés à l'exciton libre dû à la localisation. L'identification des états d'excitons liés permet d'obtenir des informations sur la nature des impuretés présentes dans le matériau, desquelles dépendent énormément les propriétés électro-optiques des matériaux semi-conducteurs. Deux pics associés respectivement à un exciton lié à une impureté donneuse  $D^{\circ}X$  et à une impureté acceptrice  $A^{\circ}X$  sont identifiés dans la figure 2.6.

On trouve principalement une énergie de localisation entre 3 et 5 meV pour un niveau donneur et entre 7 et 9meV pour une impureté acceptrice dans l'alliage CdZnTe [91]. Lorsque la température du matériau augmente et que l'énergie thermique devient supérieure à l'énergie de localisation de l'exciton



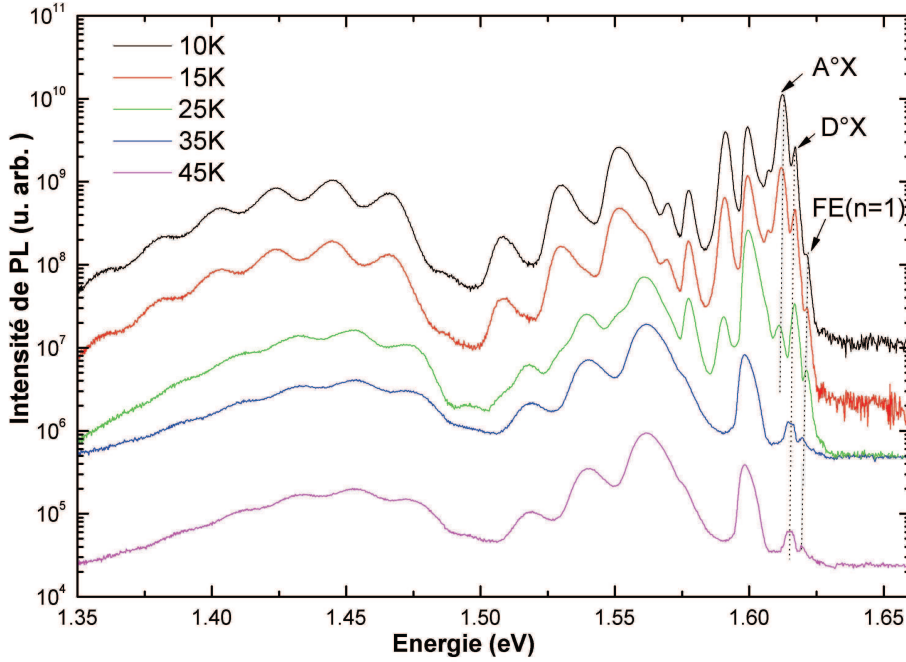


FIGURE 2.6 – Etude en température entre 10K et 45K d’un échantillon de CdZnTe illustrant l’effet de l’énergie thermique sur la délocalisation de l’exciton lié

sur l’impureté  $k_B T \succ E_{loc}$ , l’exciton se libère de l’impureté et devient un exciton libre. On observe donc comme illustré dans la figure 2.6 une diminution de l’intensité du pic de PL associé aux excitons liés et un renforcement relatif de l’intensité du pic de PL associé à l’exciton libre FE.

### 2.1.6 Recombinaisons de paires

Comme un semiconducteur peut contenir à la fois des défauts donneurs et accepteurs, des transitions radiatives mettant en jeu des électrons ou des trous piégés sur ces impuretés peuvent avoir lieu. Elles sont appelées recombinaisons de paires ou DAP. Plus précisément, ces transitions ont lieu lorsqu’un électron d’un donneur neutre se recombine avec un trou d’un accepteur neutre. On a ainsi le processus suivant :



Les deux impuretés sont donc ionisées et en interaction coulombienne. L’énergie du photon émis lors d’une recombinaison DAP est donc

$$\hbar\nu = E_g - E_A - E_D + \frac{e^2}{4\pi\epsilon^2 R} \quad (2.5)$$

où  $E_A$  et  $E_D$  sont respectivement les énergies d’ionisation de l’accepteur et du donneur, et  $R$  la distance entre les 2 impuretés.

Ces transitions sont très souvent observées dans les spectres de PL et sont associées à des pics larges vers les basses énergies. Une caractéristique de la recombinaison de DAP est que le pic d’émission associé se déplace vers les hautes énergies lorsque la puissance d’excitation du laser est augmentée. En effet, à basse puissance d’excitation, une faible partie des donneurs et accepteurs vont être ionisés, aussi la recombinaison n’a lieu qu’entre les paires distantes. Alors qu’à forte puissance d’excitation, tous les

donneurs et accepteurs seront ionisés, c'est le phénomène de saturation, et ainsi même les paires les plus proches contribuent au spectre de PL. L'étude en puissance des pics de PL est un moyen d'identifier les transitions de DAP. De même, plus il y a d'impuretés dans le matériau, plus la distance moyenne  $R$  séparant les paires donneurs-accepteurs diminuera, et l'émission correspondante sera décalée vers les hautes énergies. S'il y a une faible concentration d'impuretés dans le matériau, l'équation 2.5 se simplifie car  $R$  est grand et on a :

$$\hbar\nu = E_g - E_A - E_D \quad (2.6)$$

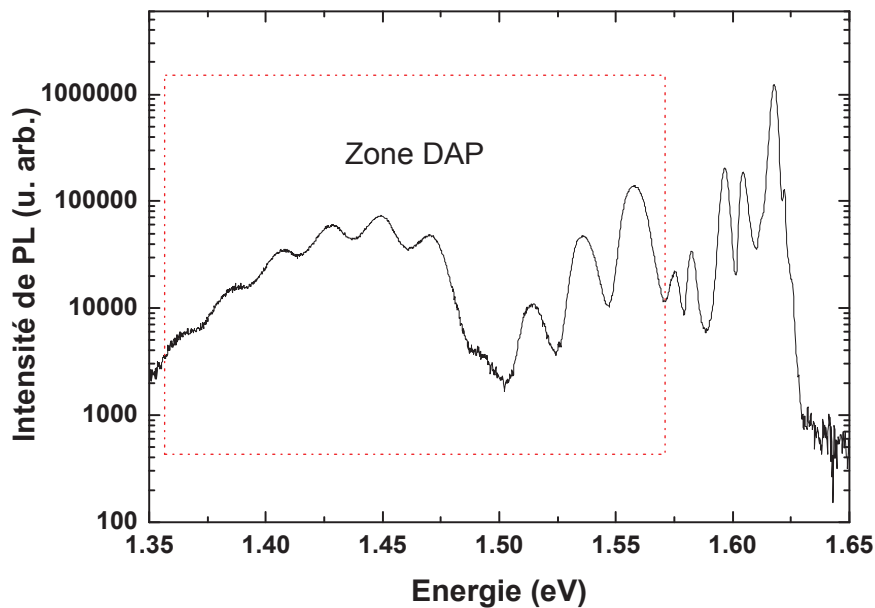


FIGURE 2.7 – Pics associés à des recombinaisons de paires dans un spectre de PL à 10K de CdZnTe

La figure 2.7 présente un spectre de PL de CdZnTe comportant plusieurs pics associés à des recombinaisons DAP dus à la présence de nombreuses impuretés et défauts dans le matériau.

### 2.1.7 Répliques phonons

Toutes les recombinaisons que nous venons de présenter peuvent être suivies de répliques phonons. En effet, l'énergie d'une recombinaison peut être en partie transmise au cristal sous forme de phonons. La luminescence observée est alors plus faible en énergie, de  $k$  fois l'énergie du phonon si  $k$  phonons sont émis. Etant donné que le phonon correspond à une vibration du réseau cristallin, l'énergie du phonon sera la même quelque soit le signal. Une réplique phonon est notée (signal d'origine)- $k$ LO (par exemple, la deuxième réplique phonon d'un exciton libre sera notée FE-2LO). Pour le CdHgTe, le CdS et le CdZnTe, la recombinaison ayant lieu à  $k=0$ , c'est le phonon longitudinal optique qui est principalement observé dont l'énergie caractéristique est environ 21meV [92].

La présence de plusieurs répliques phonon sur un spectre de PL témoigne d'un bon ordre cristallin dans le cristal et indique une force du couplage entre les électrons localisés (ou les trous) et le réseau cristallin. La figure 2.8 présente un spectre de PL d'un échantillon de CdZnTe où plusieurs répliques

phonons sont observées : à hautes énergies, ce sont les répliques phonons associées aux transitions excitoniques ( $A^\circ X$ -LO, FE-LO) puis à moyennes et basses énergies, les répliques phonons mesurées sont celles associées aux transitions DAP (DAP-LO).

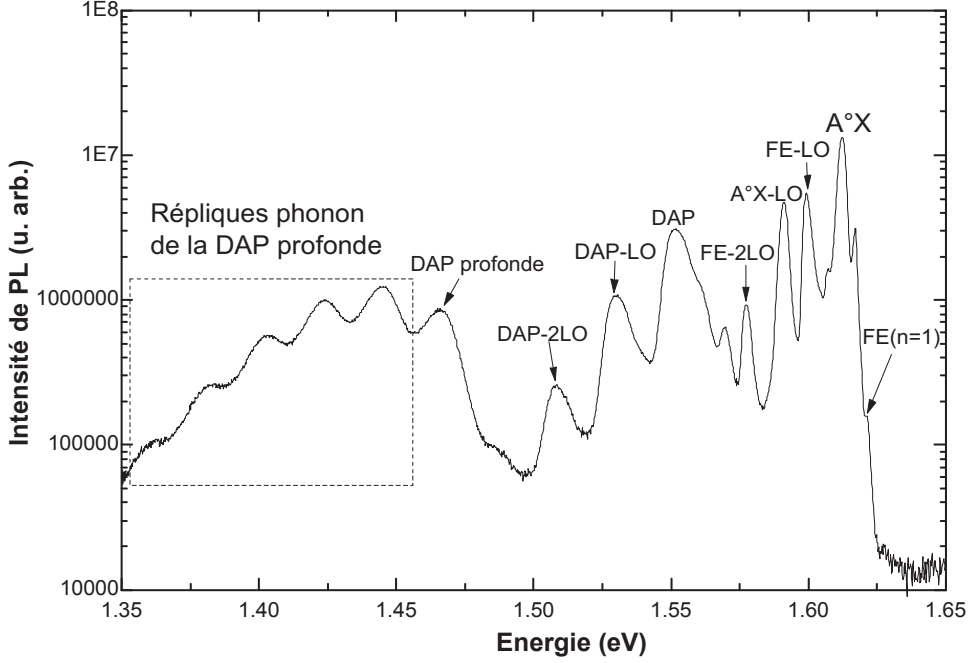


FIGURE 2.8 – Spectre de PL à 10K d'un échantillon de CdZnTe présentant des répliques phonon.

L'intensité du pic de luminescence de la  $n$ -ième réplique phonon suit une distribution de Poisson du type :

$$I(n) = I_0 e^{-S} \frac{S^n}{n!} \quad (2.7)$$

avec  $S$  le paramètre représentant l'interaction entre le phonon optique longitudinal LO et le porteur de charge lié à l'impureté et  $I_0$  l'intensité de la raie zéro phonon ZPL.

Dans le cas des DAP profondes, l'enveloppe de la bande totale, c'est-à-dire la raie ZPL et ses  $n$  répliques phonons peut être modélisée par une somme de gaussiennes convoluée avec une distribution de Poisson en considérant que la forme des gaussiennes est identique à la fois pour la raie zéro phonon et pour les répliques phonon longitudinaux [93]. Cette convolution est donnée par l'équation d'ajustement suivante :

$$I_{PL}(E) = A.E^2.exp(-S) \sum_{n=0}^{nombres\ de\ répliques} \left[ \frac{S^n}{n!} exp\left(-\frac{(E - E_0 + nE_{LO})^2}{2\sigma^2}\right) \right] \quad (2.8)$$

Les paramètres ajustés sont  $A$  la constante pré-exponentielle,  $S$  est la constante de Huang-Rhys (HR),  $E_0$  la position énergétique de la raie principale ZPL,  $E_{LO}$  l'énergie d'émission du phonon optique c'est-à-dire la différence en énergie entre les répliques phonons et  $\sigma$  la largeur à mi-hauteur de chaque réplique

Cette constante  $S$  se calcule donc sur les bandes de défauts profonds qui présentent des répliques phonons. Normalement, le couplage est faible pour les recombinaisons excitoniques et bande-niveau et est plus important dans le cas d'émission DAP. La valeur élevée du facteur  $S$  dans le cas des DAP est

due à la forte localisation accepteur-trou [94]. Ainsi, si  $S \approx 2$ , les transitions radiatives sont de type DAP associées à des centres A. Ces centres A sont des impuretés complexes qui se comportent comme des accepteurs et qui sont composées d'une lacune de Cd et d'un donneur ( $V_{Cd} - D$ ) [95, 96]. Suivant les accepteurs à l'origine de ces DAP, la constante de Huang-Rhys change. De plus, si  $S \approx 0.5$ , les pics de PL observés sont liés à des dislocations. De plus, comme annoncé dans le chapitre 1, une corrélation a été mise en évidence entre l'existence d'une bande d'émission mesurée à 1.47eV par photoluminescence appelée raie Y et la présence de dislocations dans le matériau comme représenté dans la figure 2.9 [97, 98].

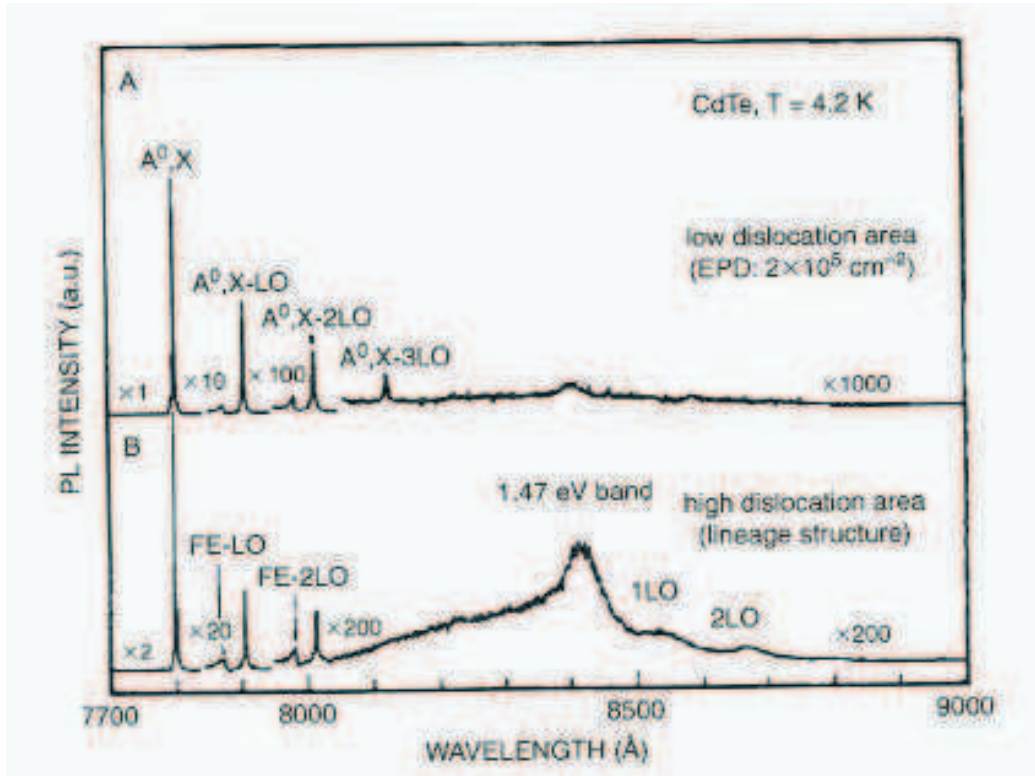


FIGURE 2.9 – Spectre de PL à 4.2K d'un échantillon de CdTe non dopé, sur des zones à faible densité de dislocations (spectre A) et forte densité de dislocations (spectre B) [97].

Cette raie d'émission consiste en une ZPL à 1.475eV associée à des recombinaisons d'excitons liés à des dislocations glissantes de type "Te(g)" suivie par des répliques phonons LO séparées d'une énergie de phonon de 21.3meV [99]. Sa constante  $S$  de couplage est alors  $\approx 0.5$ .

### 2.1.8 Recombinaisons bande-niveau

Les transitions bande à niveau appelées  $eA^0$  (respectivement  $D^0h$ ) impliquent la recombinaison d'un électron de la bande de conduction (respectivement un trou de la bande de valence) avec le trou d'un niveau accepteur neutre (respectivement l'électron d'un niveau donneur neutre). Lorsqu'on augmente la température du matériau étudié par PL, certains porteurs piégés sur les niveaux d'impuretés vont être ionisés et donc leur concentration va diminuer alors que celle des porteurs libres va augmenter. C'est pourquoi les transitions bandes à niveau sont favorisées par rapport aux transitions DAP. On observe ainsi facilement le passage d'une recombinaison DAP à une transition  $eA^0$  lorsqu'on effectue des études en température comme illustré dans la figure 2.10. Sur cette dernière, le donneur est ionisé vers 25K et la transition entre un électron de la bande de conduction et un trou sur le niveau accepteur a lieu.

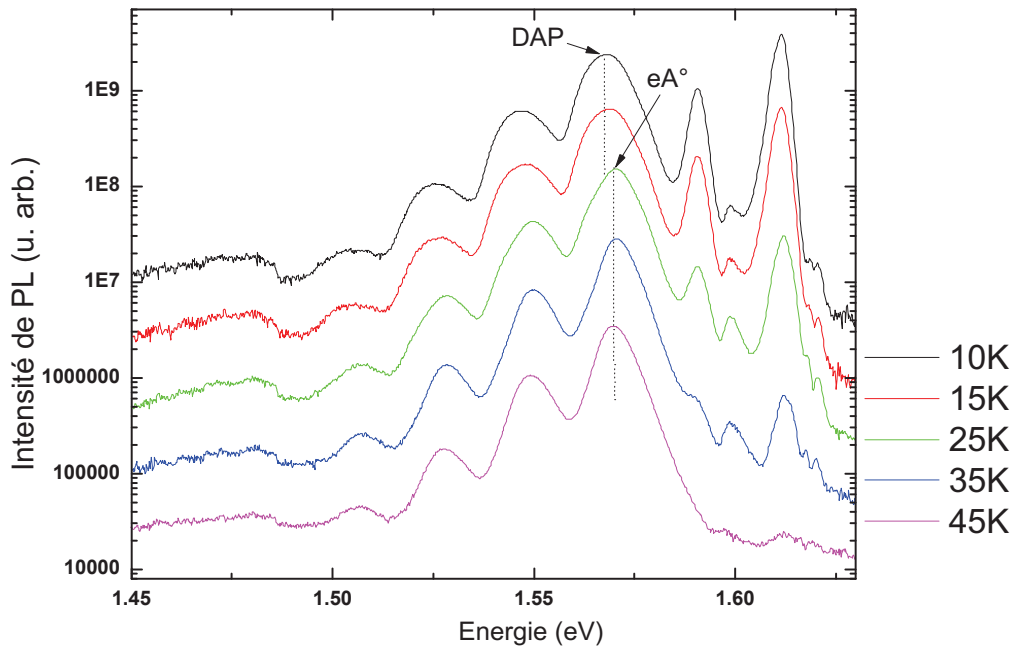


FIGURE 2.10 – Etude en température illustrant le passage d’une transition DAP à une  $eA^0$

L’énergie du photon émis lors de ce type de recombinaison est donnée par

$$E_{eA^0} = E_G - E_A + \frac{1}{2}k_B T [91] \quad (2.9)$$

avec  $E_A$  l’énergie d’ionisation de l’accepteur impliqué.

Ainsi, les énergies d’ionisation des différentes impuretés acceptrices peuvent être déterminées à partir des spectres de PL en utilisant l’équation 2.9. Il faut savoir que la détermination de la nature des pics de PL peut être facilitée par une étude en puissance. En effet, l’intensité maximale des différentes raies  $I$  varie avec la puissance d’excitation  $W$  selon la relation suivante [100] :

$$I_{PL} \approx W^k \quad (2.10)$$

avec  $k$  un coefficient compris entre 0 et 2, qui dépend de la nature des recombinaisons radiatives. Le coefficient  $k$  est donc la pente de la droite obtenue en traçant  $\log(I_{PL}) = f(\log(W))$ . D’après les études réalisées par Schmidt et al [101], des valeurs de  $k$  autour de 1.2 sont associées à des transitions de type excitonique libre, alors que des transitions de type excitons liés ( $A^0X$ ) et ( $D^0X$ ) sont impliquées plutôt pour des valeurs de  $k$  comprises entre 1.2 et 2. Des valeurs de  $k$  inférieures à 1 sont au contraire attribuées à la présence de paires DAP ou bande à niveau ( $eA^0$ ) [102]. De plus, l’émission  $eA^0$  présente un décalage de la position du pic de PL vers les hautes énergies avec l’augmentation de la puissance d’excitation [103] et la température [104] dû au remplissage des bandes. En outre, ce décalage en énergie dû à l’augmentation de la température peut être compensé par la diminution de la largeur de bande interdite avec la température dans le cas du CdS, du CdZnTe ou du CdHgTe SWIR.

La figure 2.11 illustre les différents processus de recombinaisons radiatives.

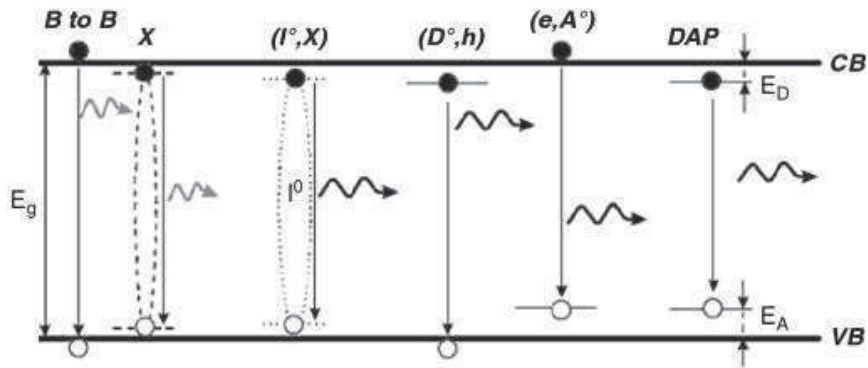


FIGURE 2.11 – Les différents processus de recombinaisons radiatives observables en PL [57].

### 2.1.9 Photoluminescence et effets de surface dans le CdHgTe

Comme expliquée précédemment, la technique de caractérisation optique par PL est très utile pour étudier les niveaux d'énergie des dopants et impuretés dans la bande interdite des matériaux. Cependant, la PL est très sensible à la qualité du matériau et en particulier à sa surface. En effet, la profondeur de "sonde" de cette technique est d'environ 200nm, selon la longueur de diffusion des paires électron-trous photogénérées dans l'alliage de CdHgTe. Le cas présenté ci-après illustre bien cette problématique de surface. On sait que la croissance du CdHgTe par EPL entraîne un gradient de composition sur l'épaisseur de l'échantillon. La plaque de CdHgTe est plus riche en mercure (donc plus pauvre en cadmium) à la surface de par la compensation effectuée par une source de HgTe disposée dans le four pour éviter l'évaporation de mercure de la couche pendant la croissance. Aussi une couche de composition plus faible en Cd est présente à la surface de la plaque (cf. figure 2.12).

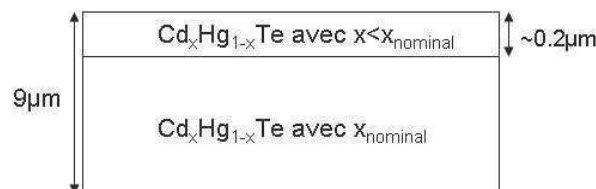


FIGURE 2.12 – Hétérogénéité de composition dans l'épaisseur de la couche de CdHgTe réalisée par EPL

Cette couche peut être enlevée en effectuant une attaque chimique à base de brome ( $\text{Br}_2$ /méthanol) de la plaque après croissance.

La comparaison de mesures de PL sur un échantillon réalisé par EPL as-grown et le même ayant subi une attaque de brome montre clairement ce phénomène (figure 2.13).

En effet, on peut observer sur l'échantillon non bromé la présence d'un pic de PL associée à la transition bande-bande à plus basse énergie que la transition bande-à-bande théorique du matériau. Ce pic bande-à-bande sur l'échantillon non bromé suit l'évolution en température d'un gap théorique correspondant à une composition de 42% de Cd (c'est-à-dire moins riche en Cd que la composition nominale de 44% et mesurée au FTIR). Ce pic est ainsi attribué à la transition bande à bande de l'échantillon non bromé présentant une surface plus pauvre en Cd (42% de Cd). A partir de 100K, un nouveau pic à plus haute énergie apparaît correspondant à la même énergie d'émission du pic bande-à-bande de l'échantillon bromé à 44% de Cd. L'énergie thermique a ainsi permis aux charges de se recombiner dans les zones plus riches en cadmium. L'échantillon bromé présente clairement un pic bande-à-bande à plus haute énergie que l'échantillon non bromé, correspondant bien à la composition

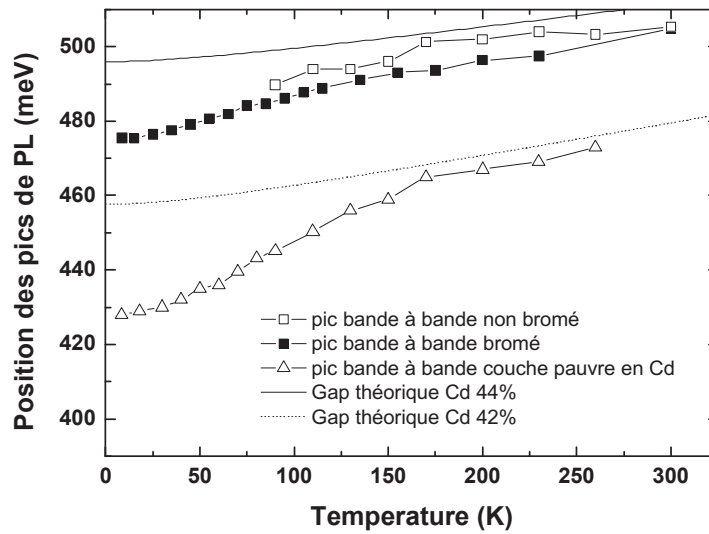


FIGURE 2.13 – Comparaison à 4K des spectres d'un échantillon EPL de CdHgTe non bromé et bromé.

théorique attendue de 44%Cd. Ici, la PL nous a permis d'observer les effets de traitements chimiques sur la surface de la couche de CdHgTe et les inhomogénéités de composition dans le matériau.

De même, l'effet d'un traitement de surface sur un échantillon de CdZnTe a pu être observé par PL. La figure 2.14 montre ainsi la comparaison à 10K d'un échantillon de CdZnTe avant et après le

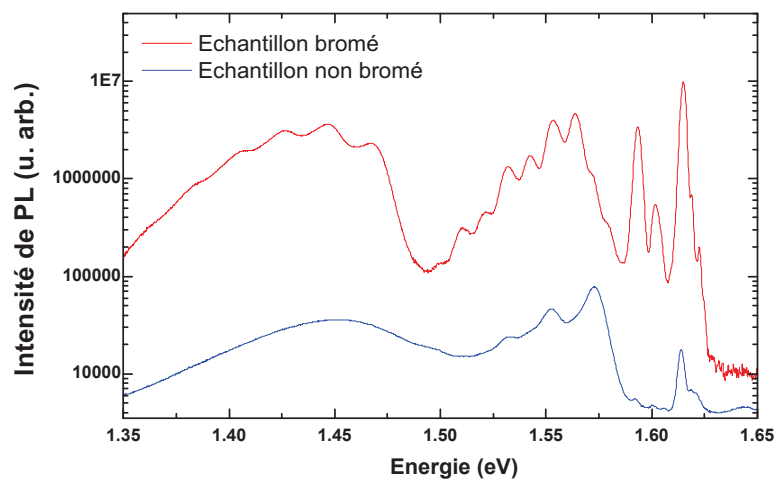


FIGURE 2.14 – Comparaison à 10K des spectres d'un échantillon de CdZnTe réalisé par croissance VGF sans traitement de surface et bromé.

traitement de surface par attaque brome.

On peut observer que l'échantillon bromé présente un bord de bande entre 1.58 eV et 1.65 eV plus intense que sur l'échantillon non bromé. De même, la bande de défauts profonds est plus intense et présente des répliques phonons. Aussi, le brome a eu pour conséquence de permettre aux charges de se recombinaison sur les défauts profonds, ainsi que de permettre aux phonons de se propager dans le réseau cristallin en enlevant la couche de surface de moins bonne qualité.

Par ailleurs, Badano et al [105] mesurèrent par spectroscopie XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) et ellipsométrie la présence d'une couche amorphe de Te en surface de CdZnTe après une attaque chimique de la couche avec une solution de brome. Cet effet du brome sur le CdZnTe est généralisable pour le CdHgTe. Nous verrons ainsi dans le chapitre 3 que cette couche amorphe de Te peut affecter la conductivité des couches de CdHgTe bromées et expliquer la présence sur les mesures d'effet Hall en température d'un canal de conduction mesurée à basse température.

## 2.2 Caractérisation électrique par effet Hall

La deuxième technique de caractérisation que nous avons utilisé pour nos études est l'effet Hall. Il s'agit d'une technique de caractérisation électrique qui permet de déterminer le taux de porteurs présents dans le matériau, la nature de ces porteurs (si une espèce est vraiment dominante), et leur mobilité .

### 2.2.1 Principe théorique

Plus précisément, considérons un barreau semi-conducteur uniformément dopé comme celui présenté sur la figure 2.15 dans le système de coordonnées indiqué.

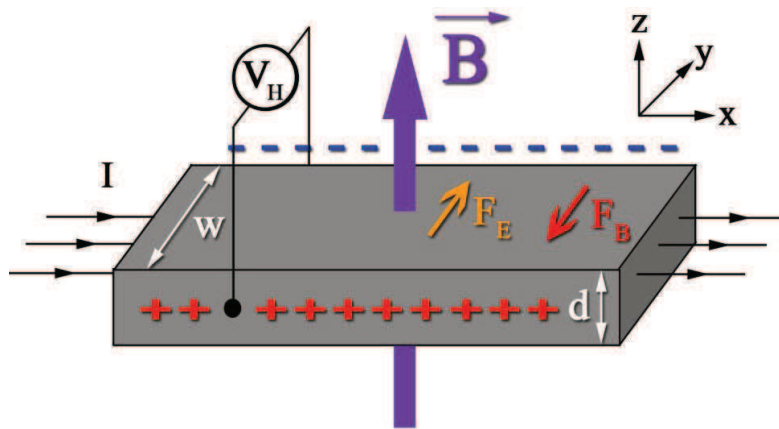


FIGURE 2.15 – Schéma de principe de l'effet Hall dans un barreau semiconducteur

On fait traverser un courant électrique  $I$  positif dans le barreau de la gauche vers la droite suivant l'axe  $x$ . Un champ magnétique  $B_z$  uniforme vertical et perpendiculaire au barreau est alors appliqué. De par ce couplage électromagnétique, il apparaît une force électromagnétique Lorentzienne à laquelle sont soumises les charges. Cette force est régit par l'équation  $F_B = -eB_z v_x$  où  $e$  est la charge de l'électron et  $v_x$  la vitesse de dérive des porteurs de charge. Cette force génère ainsi un déplacement d'électrons, il apparaît une concentration de charges négatives sur l'un des côtés du barreau ainsi qu'un déficit de charges négatives (soit des charges positives) du côté opposé. Cette distribution de charge donne naissance à un champ électrique suivant l'axe  $y$   $E_y$ . Ce dernier est lui même responsable d'une 2ème force, la force de Coulomb qui est de type électrique et qui agit sur les électrons. Cette force s'écrit de la façon suivante  $F_E = -eE_y$ . La migration des charges s'arrête lorsque l'équilibre est atteint, c'est-à-dire



quand la somme des deux forces est nulle (d'après la deuxième loi de Newton). On obtient alors :

$$E_y = -B_z v_x \quad (2.11)$$

Une tension entre les 2 faces opposées du barreau est alors créée, appelée tension de Hall qui s'écrit  $V_H = E_y w$ . Ainsi, en remplaçant le terme  $E_y$  par sa valeur donnée dans l'équation 2.11, on obtient  $V_H = -B_z v_x w$ . Or la vitesse des électrons est directement liée au courant électrique  $I_x$  par la relation  $I_x = ENSv_x$  où  $N$  est la densité de porteurs de charge par  $m^3$  et  $S$  la section du barreau ( $S=wd$ ). On peut donc en déduire l'équation 2.12 :

$$V_H = \frac{-I_x B_z}{eNd} \quad (2.12)$$

Comme cette tension de Hall est proportionnelle à la fois au courant électrique  $I_x$ , au champ magnétique  $B_z$  et à l'épaisseur du barreau  $d$ , on introduit un coefficient  $R_H$  appelé coefficient de Hall tel que :

$$R_H = \frac{-1}{eN} \quad (2.13)$$

Ainsi, à partir d'une tension de Hall, on peut déterminer la densité de porteurs de charge dans le matériau. Selon le type de porteurs de charge, la tension de Hall mesurée sera positive ou négative, ainsi on peut déterminer le type de dopage du matériau étudié. On a  $R_H = \frac{-1}{en}$  pour une conduction par des électrons, le dopage est de type n, ( $n$  étant la densité d'électrons en  $at. cm^{-3}$ ) et  $R_H = \frac{1}{ep}$  pour une conduction par des trous, le dopage est alors de type p ( $p$  étant la densité de trous en  $at. cm^{-3}$ ).

### 2.2.2 Mobilité et phénomènes de collision/diffusion des porteurs de charge

Comme expliqué précédemment, en soumettant le matériau semi-conducteur à un champ électrique, les électrons libres ( $n$ ) et les trous ( $p$ ) se déplacent sous l'effet de ce champ externe. La vitesse moyenne de déplacement des porteurs  $\langle v \rangle$  est proportionnelle au champ électrique appliqué  $E$  telle que  $\langle v \rangle = \mu E$  où  $\mu$  est la mobilité des porteurs exprimée en  $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ . La mobilité des porteurs dépend des différentes collisions qu'ils peuvent subir au cours de leur déplacement. Ces collisions correspondent aux changements de direction des charges dans leur parcours. Ces collisions peuvent être dues aux impuretés, aux phonons, aux autres porteurs, et à tout autre défaut.

Dans cette partie, nous présenterons les différents phénomènes de diffusion ou collision. Les collisions des porteurs de charge au cours de leur déplacement ont deux principales origines : d'une part, il y a les interactions avec le réseau cristallin et d'autre part celles avec les impuretés présentes dans le matériau. Plusieurs mécanismes sont à prendre en compte.

#### Interactions avec le réseau cristallin

Deux types de phonon sont à différencier. Lorsque deux atomes du réseau voisin vibrent en phase, on parle de phonons acoustiques. Le terme acoustique provient du fait qu'ils correspondent aux ondes sonores dans le réseau. Ils peuvent vibrer dans plusieurs directions et donc correspondre à une onde longitudinale ou transverse. Ces vibrations génèrent un potentiel de déformation, on parle de diffusion par potentiel de déformation. Si les atomes du cristal sont partiellement ionisés, les déplacements des atomes génèrent un potentiel piézoélectrique : on parle alors de diffusion piézoélectrique. L'autre type de phonon qui nous intéresse dans nos études sont les phonons optiques. Ceux-ci interviennent lorsque deux atomes voisins du réseau cristallin vibrent en opposition de phase. Le terme optique provient du fait qu'ils peuvent être très facilement excités par des ondes lumineuses (dans le domaine de l'infrarouge). C'est effectivement ce que l'on observe sur nos spectres de PL d'échantillons de CdZnTe. De la même manière que les phonons acoustiques, ils peuvent être de type longitudinal ou transverse.

Les vibrations du réseau sont d'autant plus importantes que la température augmente, ainsi les mobilités chutent à haute température. Dans le cas des matériaux ioniques II-VI où l'on considère les modes de vibration longitudinaux optiques, la dépendance de la mobilité avec la température est donnée par :

$$\mu \propto T^{-2} [106] \quad (2.14)$$

Par ailleurs, le deuxième mécanisme de diffusion intervenant sur la mobilité des porteurs est l'interaction des porteurs de charge avec les impuretés du matériau.

### Interactions avec les impuretés

Comme indiqué précédemment, les impuretés du réseau constituent la 2ème source principale de collision des porteurs. A basse température, ce sont les impuretés neutres du réseau qui interviennent, les atomes étant principalement non ionisés. Lorsque la température augmente, l'ionisation des impuretés augmente également, ainsi le processus de collision devient limité par les collisions avec les impuretés ionisées. Ce dernier processus est prédominant. Selon son type donneur ou accepteur, une impureté ionisée porte une charge positive ou négative. Le processus de collision correspond à une interaction coulombienne qui perturbe la trajectoire des porteurs. Aussi, à haute température, comme la vitesse thermique est grande, la perturbation est moins importante et les interactions sont donc plus faibles. Pour ce type d'interaction, la dépendance de la mobilité en température est donnée par [107] :

$$\mu \propto T^{3/2} \quad (2.15)$$

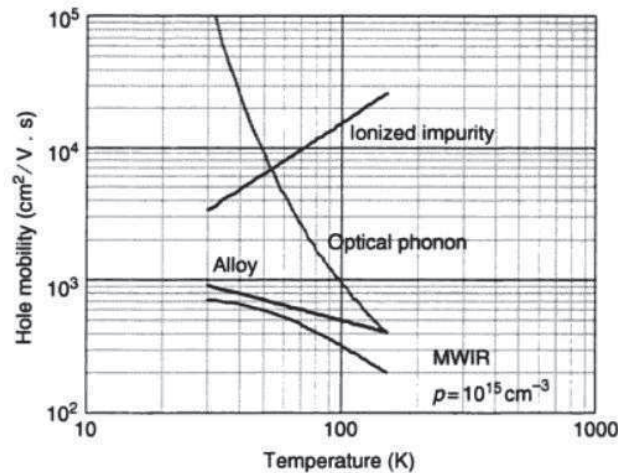


FIGURE 2.16 – Mobilité des trous mesurée par effet Hall en fonction de la température pour  $\text{Cd}_{0.3}\text{Hg}_{0.7}\text{Te}$  dopé  $p=10^{15} \text{ cm}^{-3}$  [108, 109]. Les différents paramètres tels que le désordre d'alliage, les phonons optiques et les impuretés ionisées ayant un effet sur la mobilité des porteurs sont considérés.

Il a été montré que dans les couches de  $\text{CdHgTe}$  dopées de type p, les mécanismes de diffusion dominants sont principalement la diffusion due aux impuretés ionisées à basse température et la diffusion due aux phonons polaires optiques vers les hautes températures [108, 109]. comme le montre la figure 2.16.

Enfin, un autre mécanisme peut être pris en compte : les défauts cristallins tels que les dislocations. Cependant, celui-ci est très souvent négligé par rapport aux autres types de collisions.

Le schéma 2.17 récapitule les différents processus de diffusion ayant un effet sur la mobilité des porteurs avec la température.

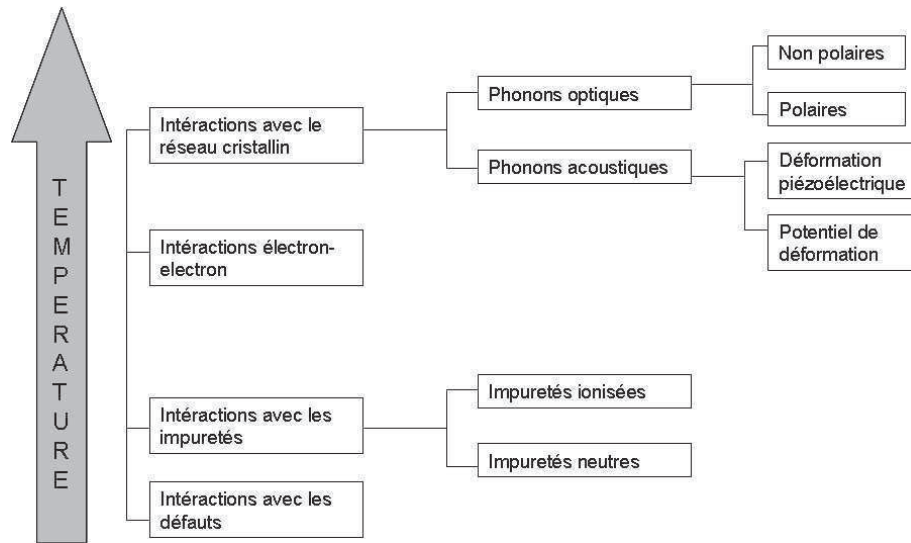


FIGURE 2.17 – Schéma des différents mécanismes de diffusion dans un semi-conducteur en fonction de la température

### 2.2.3 Etude théorique de l'évolution de la concentration des porteurs mesurée par effet Hall en fonction de la température

Des mesures d'effet Hall peuvent être réalisées en faisant varier la température de l'échantillon mesuré. Ainsi, on peut suivre l'évolution de la concentration des porteurs avec la température. D'un point de vue théorique, on observe 4 régions dans la courbe de l'évolution de la concentration des porteurs en fonction de l'inverse de la température [110] pour un échantillon de type p ( $R_H > 0$ ) comme illustré sur la figure 2.18.

Essayons de comprendre comment évolue cette concentration de porteurs avec la température dans le cas d'un matériau de type p.

D'après l'équation de neutralité où les charges négatives doivent équilibrer les charges positives, on a

$$n + \sum_k (NA_k^-) = p + \sum_k (ND_k^+) \quad (2.16)$$

où  $NA_k^-$  est la concentration du k-ième accepteur ionisé et  $ND_k^+$  la concentration du k-ième donneur ionisé.

Dans le graphe, un premier régime d'ionisation apparaît à basses températures lorsque la concentration de porteurs est inférieure au niveau du dopage n dûs aux donneurs résiduels :  $p \ll N_D^{res}$ . Le dopage mesuré est alors compensé par le dopage résiduel dominant dans le matériau.

On sait que la concentration des porteurs dans un matériau de type p (où tous les donneurs sont donc ionisés) est donnée par

$$p = N_A^- - N_D^{res} \quad (2.17)$$

avec  $N_A^-$  la concentration de niveaux accepteurs ionisés et  $N_D^{res}$  la concentration de niveaux donneurs résiduels. Il faut noter que l'état de charge d'un accepteur est neutre à l'état fondamental et est négativement chargé lorsqu'un électron s'est localisé dessus (à partir d'un électron de la bande de valence ou d'un donneur résiduel). La concentration totale en accepteurs est la somme des accepteurs neutres et des accepteurs ionisés soit :

$$N_A = N_A^0 + N_A^- \quad (2.18)$$

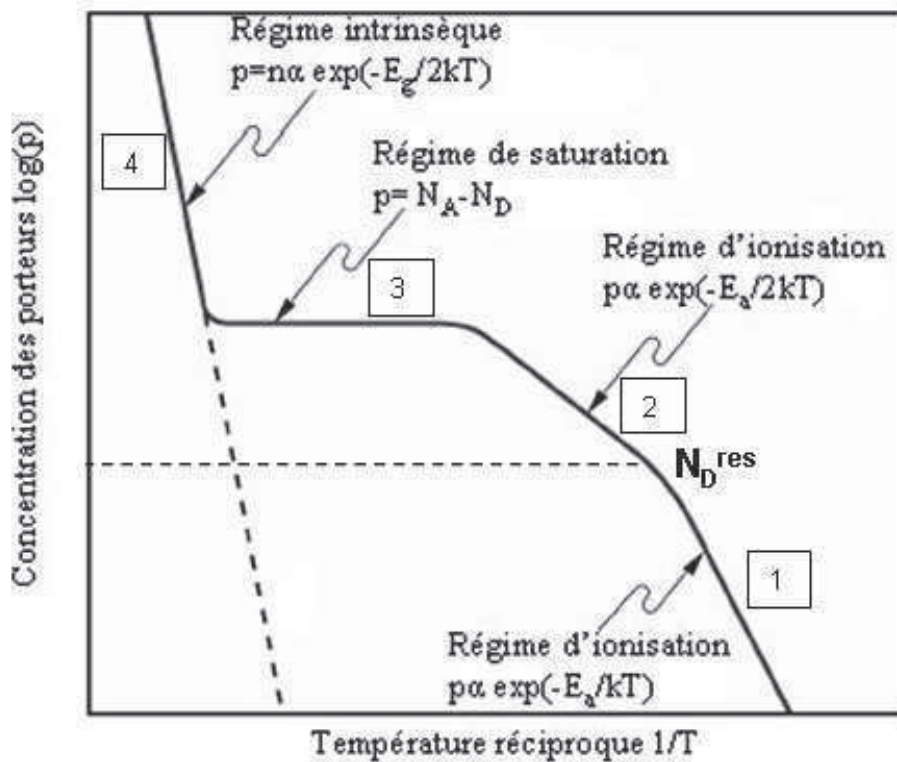


FIGURE 2.18 – Evolution théorique de la concentration de porteurs en fonction de l'inverse de la température pour un matériau de type p, à partir de [110]

L'énergie d'ionisation  $E_a$  de l'accepteur est donnée par

$$E_a = E_A - E_V \quad (2.19)$$

où  $E_A$  est l'énergie de l'état accepteur dans le gap et  $E_V$  l'énergie du haut de la bande de valence.

La probabilité d'occupation d'un accepteur suit la statistique de Fermi-Dirac ; la concentration d'accepteurs neutres dans notre matériau est donc :

$$N_A^0(T) = N_A f_F(E_A) \quad (2.20)$$

où  $f_F(E_A)$  est la valeur de la distribution de Fermi-Dirac à l'énergie de l'accepteur  $E_A$ . On a ainsi la concentration d'accepteurs ionisés suivante :

$$\begin{aligned} N_A^-(T) &= N_A [1 - f_F(E_A)] = N_A \left[ 1 - \left( 1 + \frac{1}{g} \exp(E_F - E_A/kT) \right)^{-1} \right] \\ &= \frac{N_A}{1 + g \exp\left(\frac{E_A - E_F}{kT}\right)} \end{aligned} \quad (2.21)$$

où  $g$  est la dégénérescence de l'état accepteur c'est-à-dire le rapport entre le facteur de dégénérescence de la bande de valence avec le facteur de dégénérescence de la bande de conduction. Or, comme expliqué dans le chapitre 1, la bande de valence est deux fois dégénérée, la bande de conduction ne l'est qu'une seule fois. On a donc un rapport  $g$  égal à 2.

En considérant le matériau à basse température, la statistique de Boltzmann peut être utilisée pour l'occupation de la bande de valence et

$$p = N_v \exp(-(E_F - E_v)/kT) \quad (2.22)$$

où  $E_v$  est la position du haut de la bande de valence et  $N_v$  est la densité effective des états dans la bande. La concentration en trous dans ce premier régime d'ionisation correspondant à un matériau compensé est donc

$$\begin{aligned} p = N_A^- - N_D^{res} &= \frac{N_A}{1 + g \exp(\frac{E_A - E_F}{kT})} - N_D^{res} \\ &= \frac{N_A}{1 + g \exp(\frac{E_A - E_v + E_v - E_F}{kT})} - N_D^{res} \\ &= \frac{N_A}{1 + g \exp(\frac{E_A - E_v}{kT}) \exp(\frac{E_v - E_F}{kT})} - N_D^{res} \end{aligned} \quad (2.23)$$

On peut ainsi écrire cette équation en termes de  $p$  en utilisant l'équation 2.22, et on obtient

$$p = \frac{N_A}{1 + g \frac{p}{N_v} \exp(\frac{E_a}{kT})} - N_D^{res} \quad (2.24)$$

Ainsi, on obtient l'équation quadratique qui décrit l'évolution de la concentration en porteurs avec la température

$$p^2 + p(N_D^{res} + \frac{N_v}{g} \exp(-E_a/kT)) - \frac{N_v}{g} \exp(-E_a/(kT))(N_A - N_D^{res}) = 0 \quad (2.25)$$

La solution de cette équation pour  $g = 2$  est

$$p = -\frac{1}{2}(N_D^{res} + 1/2N_v e(-E_a/kT)) + \frac{1}{2}[(N_D^{res} + 1/2N_v e(-E_a/kT))^2 + 2N_v e(-E_a/(kT))(N_A - N_D^{res})]^{1/2} \quad (2.26)$$

A basses températures,  $1/2N_v e(-E_a/kT) \ll N_D^{res}$ . L'équation 2.26 se simplifie à

$$p = -\frac{1}{2}(N_D^{res}) + \frac{1}{2}(N_D^{res})[1 + 2N_v e(-E_a/kT) \frac{N_A - (N_D^{res})}{(N_D^{res})^2}]^{1/2} \quad (2.27)$$

De même, l'équation précédente peut être approximée par

$$p \approx 1/2N_v \frac{N_A - N_D^{res}}{N_D^{res}} e(-E_a/kT) \quad (2.28)$$

à basse température.

On obtient bien une concentration en porteurs proportionnelle à  $\exp(-E_a/kT)$  à basse température lorsque  $p \ll N_D^{res}$  (Zone 1 sur la figure 2.18).

Puis, lorsque la température augmente (Zone 2),  $N_A \gg 1/2N_v e(-E_a/kT) \gg N_D^{res}$  et l'équation 2.26 devient

$$p \approx 1/2(N_v N_A)^{1/2} e(-E_a/2kT) \quad (2.29)$$

qui est la même équation solution de la concentration de porteurs dans le matériau que pour le cas non compensé où  $p > N_D^{res}$ . On remarque que les pentes sont différentes d'un facteur 2 entre le

cas compensé et non compensé dans la représentation  $\log(p)=f(1/T)$  (cf. figure 2.18). Le 2ème régime d'ionisation présenté sur le graphe 2.18 correspond au cas d'un matériau non compensé.

Le 3ème régime en plateau (zone 3) correspond à la plage de température où tous les accepteurs sont ionisés, la concentration en porteurs est donc constante et

$$p = N_A^- - N_D^{res} = N_A - N_D^{res}. \quad (2.30)$$

Ce régime est dit "saturé" et n'est jamais observé dans nos mesures électriques. En effet, le CdHgTe étant un matériau à faible gap pour les compositions étudiées, des électrons de la bande de valence vont être excités thermiquement et atteindre la bande de conduction, laissant ainsi des trous dans la bande de valence participant au dopage, ceci avant que tous les accepteurs soient entièrement ionisés. Nous mesurons donc le régime dit d'ionisation "intrinsèque" qui est la 4ème région du graphe (zone 4) observée à haute température sur la figure 2.18. Dans ce cas, le nombre de trous dans la bande de valence est identique au nombre d'électrons dans la bande de conduction,  $p=n$  ( en supposant que le niveau de Fermi soit bien dans le gap et non dégénéré).

D'après la statistique de Boltzmann, on a alors

$$N_v \exp\left(-\frac{E_F - E_v}{kT}\right) = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{kT}\right) \quad (2.31)$$

Le niveau d'énergie de Fermi pour un semi-conducteur intrinsèque est

$$E_F = E_v + \frac{1}{2}E_g + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_v}{N_c} \quad (2.32)$$

Or  $\ln \frac{N_v}{N_c} \ll E_v + \frac{1}{2}E_g$  donc on peut considérer que le niveau d'énergie de Fermi est à la moitié du gap. En utilisant la statistique de Boltzmann (car la dépendance en température de l'énergie de Fermi est faible), on obtient

$$N_v \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) = N_c \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) \quad (2.33)$$

Ce qui nous donne la concentration de porteurs intrinsèques suivante

$$p_i = \sqrt{N_c N_v} \exp(-E_g/2kT) \quad (2.34)$$

Ce régime d'ionisation intrinsèque présente donc une pente égale à la moitié du gap.

Ainsi, à partir des mesures d'effet Hall en température, il est possible de déterminer les énergies d'activation des dopants présents dans le matériau étudié.

## 2.3 Résumé du chapitre

Nous avons ici présenté les 2 techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des échantillons étudiés.

D'une part, la photoluminescence permet de caractériser optiquement le matériau et d'obtenir des informations sur la position énergétique des centres de recombinaisons (défauts, niveaux associés à des impuretés) présents dans le gap du matériau. De plus, la photoluminescence rend possible l'observation des effets des traitements thermiques et chimiques sur le matériau ainsi que les inhomogénéités de composition.

D'autre part, l'effet Hall a pour but à la fois de mesurer la tension de Hall de l'échantillon afin d'en déduire la concentration de porteurs de charge dans le matériau ainsi que de mesurer la résistivité à

laquelle est liée la mobilité des charges. De plus, les mesures d'effet Hall en température donnent d'autres informations telles que les énergies d'activation des dopants présents dans le matériau. Ces énergies sont déterminées grâce à la modélisation des mesures électriques en utilisant l'équation de neutralité des charges.

A présent, nous allons présenter dans le chapitre suivant les résultats obtenus sur des échantillons de CdHgTe grâce à ces techniques expérimentales que nous venons de décrire.

## Chapitre 3

# Couches épitaxiales de CdHgTe, dopage de type p et désordre d'alliage

Comme précisé dans le chapitre 1, le dopage de type p de l'alliage peut être réalisé de 2 façons. La méthode la plus couramment utilisée et répondant aux exigences des technologies standards (architecture planar n/p par ex, cf. chapitre 1) consiste à utiliser et contrôler le taux de défauts intrinsèques de type accepteur du CdHgTe, à savoir les lacunes de mercure. Cependant, l'évolution et la complexification des structures des détecteurs infrarouge a entraîné le besoin de doper de façon extrinsèque l'alliage de CdHgTe pendant la croissance par EJM. Les structures p/n par exemple sont réalisées par implantation d'arsenic pour le dopage p de la couche.

C'est pourquoi, dans ce chapitre, nous présenterons dans un premier temps les résultats que nous avons obtenus sur le dopage de type intrinsèque par les lacunes de mercure dans le CdHgTe, en corrélant des mesures optiques par photoluminescence avec des mesures électriques réalisées par effet Hall en température. Puis nous traiterons du dopage extrinsèque par l'incorporation d'arsenic dans le CdHgTe pendant la croissance in-situ par EJM. Enfin, ce chapitre présentera une modélisation du désordre d'alliage dans le CdHgTe. Une corrélation de mesures optiques par photoluminescence et par absorption mettront en avant la présence de complexes dopants dans le matériau et leur effet sur la longueur d'onde de coupure du matériau.

### 3.1 Etude du dopage intrinsèque par les lacunes de mercure

#### 3.1.1 Positionnement du problème

Comme expliqué précédemment dans le chapitre 1, le CdHgTe est un matériau de type p intrinsèquement dopé par des lacunes de mercure présentes dans la maille cristalline. Ces défauts intrinsèques sont de nature double acceptrice avec à priori deux niveaux à des énergies d'ionisation différentes. Cependant, ces niveaux restent encore mal connus, en particulier leur position énergétique dans la bande interdite du matériau. En effet, malgré le fait que ce défaut soit double accepteur, une seule énergie d'activation comprise entre 9.5meV et 12meV pour une composition variant de 22% de Cd à 35% de Cd a été mesurée par effet-Hall en température, comme le montre la littérature [24, 25]. Les mesures optiques par photoluminescence de la littérature font état de 2 pics d'émission (cf. figure 3.1), dont l'un correspond au bande à bande et l'autre pic à basse énergie est attribué à la lacune de Hg, situé entre 12meV et 15 meV en dessous de la recombinaison bande-à-bande [26, 27, 28].

Il est important de préciser que les travaux présents dans la littérature datent essentiellement des années 80 (ou s'appuient sur des résultats de ces années là). Aussi, la qualité des matériaux a certainement évolué depuis et permet aujourd'hui une étude plus précise des niveaux de la lacune de mercure



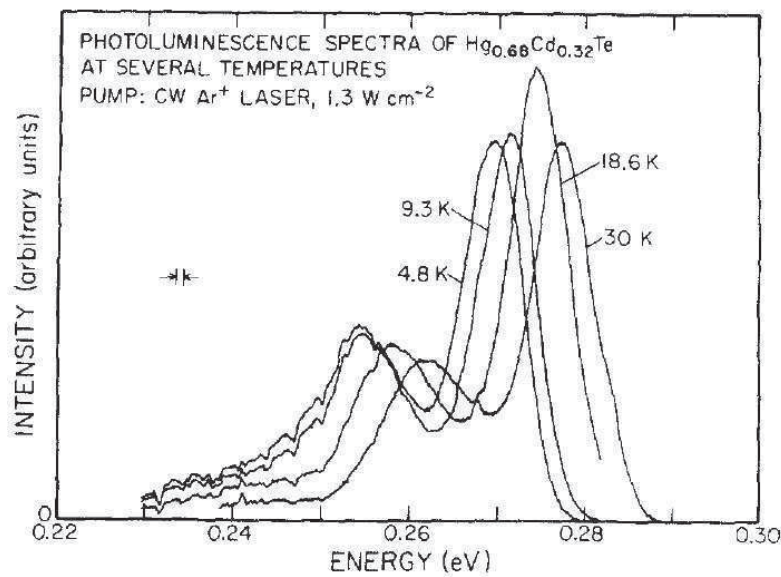


FIGURE 3.1 – Spectre de PL d'un échantillon de CdHgTe à 32% de Cd à différentes températures. Un seul pic est mesuré à basse énergie présentant une énergie d'ionisation de 15.5meV et associé à la lacune de Hg [26]

d'où les résultats que nous allons présenter dans ce chapitre. A ce jour, la nature de la lacune de Hg en tant que défaut double accepteur n'a jamais été mise en évidence, que ce soit de façon électrique par effet Hall ou optique par PL.

Dans cette partie, nous présenterons des résultats d'effet Hall en température comparés à des résultats de PL qui nous ont permis de mettre en évidence la nature double acceptrice de la lacune de Hg. Plus précisément, nous expliquerons pourquoi une seule énergie d'activation est communément mesurée dans la littérature par effet Hall en température. De plus, des études optiques et électriques sur des couches de CdHgTe avec différentes compositions de Cd seront développées.

### 3.1.2 Etude complète pour une composition à 32.7% de Cd

Les échantillons qui ont servi à cette étude proviennent d'une même plaque de CdHgTe épitaxiée sur un substrat de CdZnTe, dont la croissance en phase liquide a été réalisée à 500°C. La couche de CdHgTe active est de  $9\mu\text{m}$  d'épaisseur et présente une composition nominale mesurée au FTIR (Fourier Transformed Infra Red spectrometer) à 300K de 32.7% correspondant à une longueur d'onde de coupure de  $3.75\mu\text{m}$  à température ambiante. Trois échantillons de cette couche de CdHgTe ont subi des recuits différents et leur spectre de photoluminescence ont été comparés. Un premier échantillon a été étudié juste en sortie de croissance. Un deuxième échantillon a été recuit p sous vide à 330°C pendant 1h. Ce recuit comme expliqué dans le chapitre 1 a pour but de fixer le niveau de lacunes de mercure autour d'une concentration connue,  $3.10^{16} \text{ at.cm}^{-3}$ . Son dopage est de type p, comme l'échantillon as-grown de part la présence des lacunes de mercure. Un troisième échantillon a été recuit n c'est à dire sous atmosphère saturée en mercure pendant 5 jours à 200°C afin de remplir les lacunes de mercure. Après ce recuit, seul le niveau de dopage résiduel de type n est mesuré. Un dopage résiduel de type n à  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  est alors obtenu [30].

Notons que ces échantillons ont subi une attaque chimique sur la surface à base de brome afin d'être étudiés, pour des raisons que nous avons détaillées au chapitre 2.

### 3.1.2.1 Mesures optiques par photoluminescence

La figure 3.3 compare les spectres de photoluminescence de l'échantillon non recuit, de l'échantillon ayant subi un recuit p et de l'échantillon après recuit n. Les mesures ont été réalisées à 5K, avec une densité d'excitation de  $20\text{W.cm}^{-2}$ . Pour cette étude, nous avons excité les échantillons avec un laser YAG à 1064nm et mesuré le signal à l'aide d'un détecteur InSb.

Les spectres ont été ajustés en utilisant des gaussiennes afin d'identifier les différentes contributions. En effet, le désordre d'alliage dans le CdHgTe est communément représenté par une statistique aléatoire de type gaussienne. Ce choix de fit sera discuté ultérieurement dans la dernière partie 3.2.4 de ce chapitre où le désordre d'alliage est modélisé. Le spectre de photoluminescence de l'échantillon non recuit est composé de 3 pics d'émission centrés respectivement à 261.8meV, 251.1meV et 234.5 meV. Pour plus de clarté, le pic de plus haute énergie sera appelé pic "HE", celui à moyenne énergie "ME" et celui de basse énergie "LE". D'après les spectres, on constate que le pic HE est présent sur le spectre non recuit, et qu'il domine le spectre après recuit n. Quant aux 2 pics ME et LE, ils dominent le spectre non recuit et après recuit p mais disparaissent totalement après le recuit n. Une étude entre 2K et 300K (cf. figure 3.2) a permis de suivre l'évolution énergétique de ces pics avec la température.

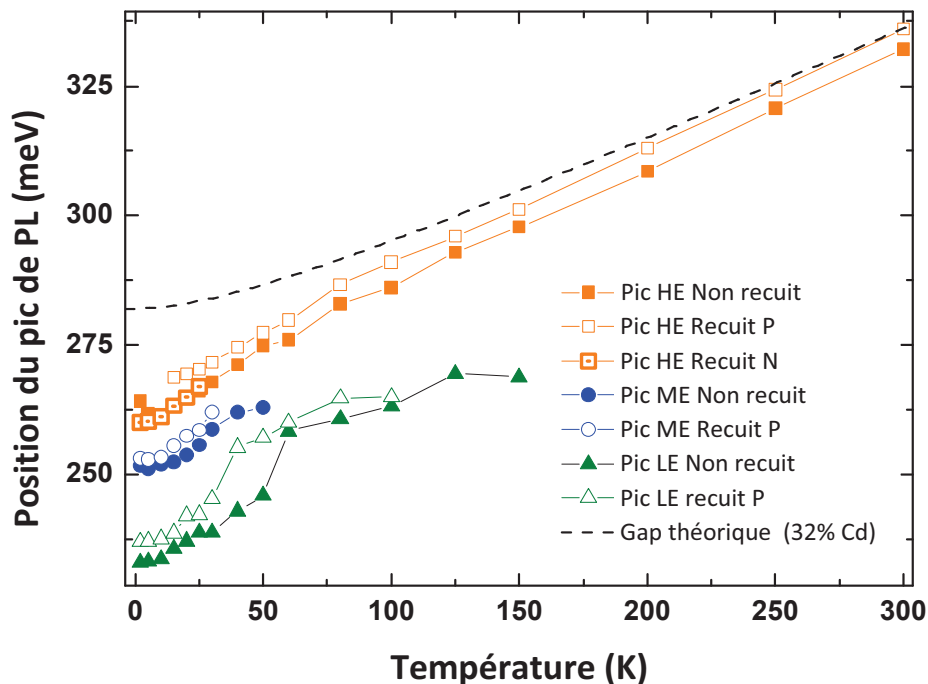


FIGURE 3.2 – Etude en température de la position des pics HE, ME et LE pour les échantillons Cd<sub>0.32</sub>Hg<sub>0.68</sub>Te non recuit, recuit p et recuit n.

Sur le graphe de l'évolution de la position des pics de PL en fonction de la température (cf. figure 3.2), l'évolution théorique du gap avec la température a été tracée en utilisant la relation de Legros

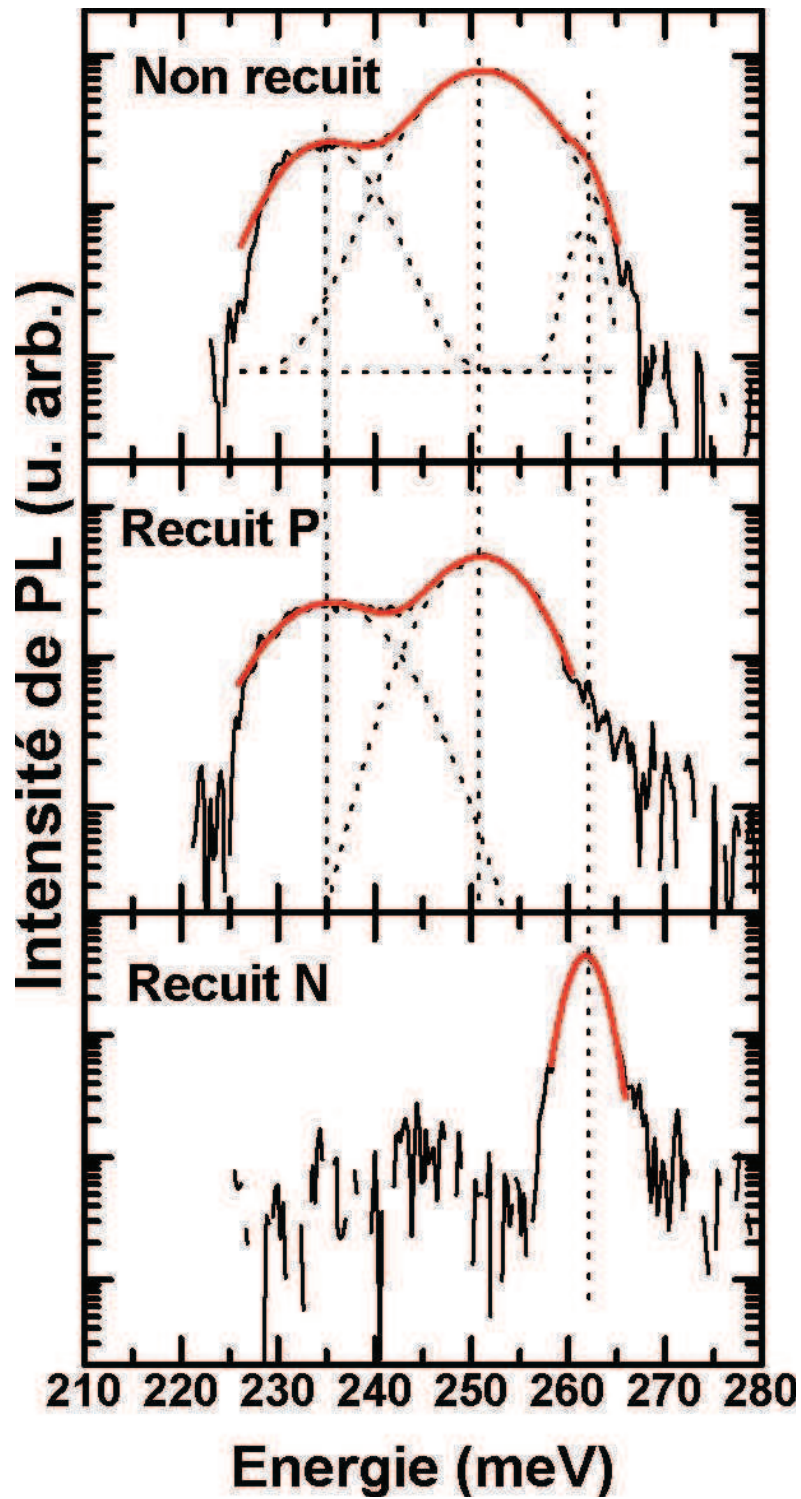


FIGURE 3.3 – Comparaison à 4K des spectres de PL des échantillons de  $\text{Cd}_{0.32}\text{Hg}_{0.68}\text{Te}$  non recuit, recuit p et recuit n.

remaniée avec le modèle de Varshni [5, 6] présentée dans le chapitre 1 (cf. equation 1.1). Ainsi, on peut observer que le pic HE suit l'évolution théorique du gap avec la température, que ce soit pour

l'échantillon non recuit et recuit P. ( Sur l'échantillon recuit n, le pic HE n'est suivi que jusqu'à 30K, le signal de photoluminescence étant trop faible pour des températures supérieures). Il est intéressant de remarquer que le pic HE n'est observable qu'à partir de 15K sur l'échantillon recuit p, certainement à cause de la forte concentration en lacunes de Hg sur lesquelles se recombinaient les porteurs à faible température. Par ailleurs, entre 2K et 80K, l'émission de photoluminescence du pic HE est à plus basse énergie que celle attendue théoriquement. Ce phénomène est commun dans les alliages et est expliqué par la recombinaison des porteurs localisés dans la queue d'Urbach causée par les fluctuations d'alliage [111, 112]. Cette problématique sera abordée plus en détail dans la 3ème partie de ce chapitre intitulée "Modélisation du désordre d'alliage". Pour les températures plus élevées, ce pic suit la variation du gap théorique. Aussi, nous avons attribué le pic HE à la recombinaison bande-à-bande. Concernant les pics ME et LE, ils ne sont observés que jusqu'à 150K, comportement similaire à ceux d'impuretés ionisées par l'énergie thermique. Comme ces 2 pics disparaissent sur le spectre de l'échantillon recuit n, nous les avons attribués aux 2 niveaux accepteurs de la lacune de mercure  $V^0$  et  $V^-$ . Nous pouvons penser que ces pics correspondent à des transitions de type  $eA^0$  où un électron de la bande de conduction vient se recombinaison sur le niveau accepteur. Cependant, à ce stade de la réflexion, il est impossible de savoir à quel pic LE ou ME correspond le niveau accepteur neutre ou le niveau ionisé de la lacune de mercure.

### 3.1.2.2 Mesures électriques par effet Hall en température

Afin de pouvoir identifier chacun des niveaux de la lacune de mercure, nous avons effectué des mesures électriques par effet Hall en température. Dans ce cas, le champ magnétique appliqué est de 7 kGauss et la température est balayée entre 10K et l'ambiante.

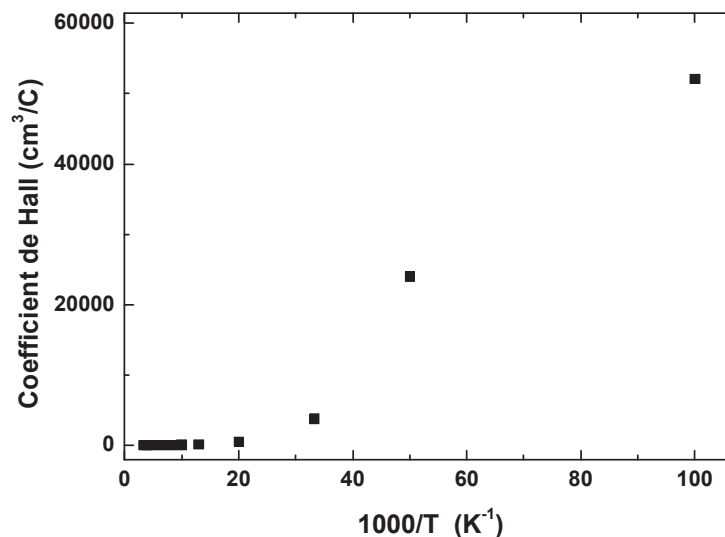


FIGURE 3.4 – Evolution du coefficient de Hall en fonction de l'inverse de la température mesuré sur l'échantillon  $Cd_{0.32}Hg_{0.68}Te$  as-grown

Comme illustré dans la figure 3.4, l'échantillon non recuit étudié présente un coefficient de Hall positif sur toute la plage de température considérée de 10K à l'ambiante, ce qui correspond à un dopage de type p intrinsèque du CdHgTe dû à la lacune de Hg [3].

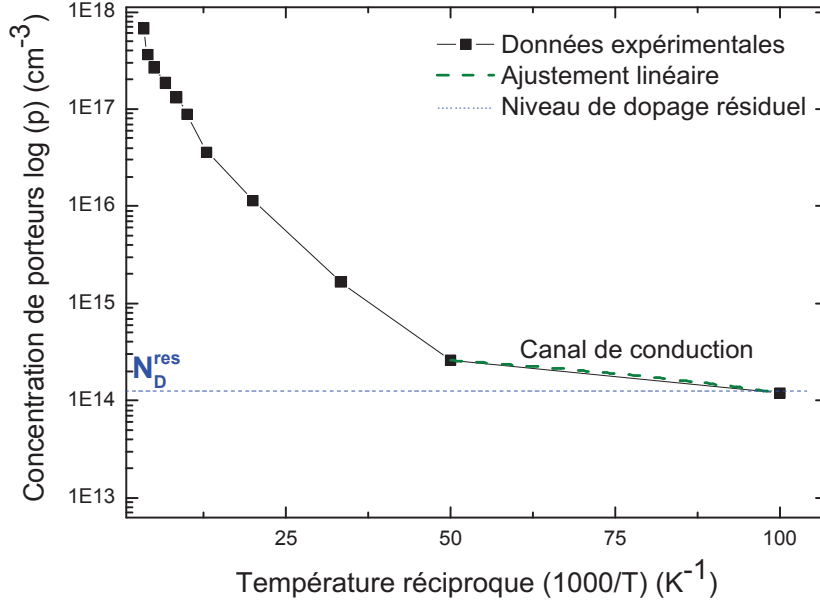


FIGURE 3.5 – Mesures réalisées par effet Hall en température sur l'échantillon as-grown

L'évolution de la concentration de porteurs en fonction de l'inverse de la température est présentée dans la figure 3.5. Deux principaux régimes sont observés dans ce graphe. A basses températures, on mesure une très faible énergie d'activation d'environ 0.2 meV. Ce canal de conduction peut être attribué soit à des molécules adsorbées sur la surface de l'échantillon et qui dominent les propriétés de conduction jusqu'à 20K comme il a été observé dans la littérature sur du ZnO [113, 114] soit à la présence de la couche amorphe de Te laissée après l'attaque de brome de l'échantillon (cf. détails dans le chapitre 2) [105].

Un second régime d'ionisation est mesuré. Comme expliqué précédemment, l'évolution en température de la concentration des trous dépend du nombre d'accepteurs activés par rapport au niveau de dopage résiduel. Ce niveau de dopage est estimé en mesurant le dopage de l'échantillon ayant subi un recuit n. En effet, on considère qu'après le recuit n, les lacunes de Hg sont comblées, les mobilités mesurées correspondent à celles des électrons dans le CdHgTe ( $>10000\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Le dopage mesuré correspond donc aux impuretés donneuses présentes aussi sur l'échantillon as-grown. Nos mesures d'effet Hall à 77K sur l'échantillon recuit n nous ont permis de déterminer un niveau de dopage résiduel de  $1,05 \cdot 10^{14}$  électrons. $\text{cm}^{-3}$ . C'est pourquoi nous sommes certains d'être dans le régime d'ionisation correspondant à un matériau non compensé.

Nous avons alors cherché à modéliser nos résultats expérimentaux avec l'équation de neutralité (cf. équation 2.16) présentée précédemment .

Dans un premier temps, nous avons ajusté les résultats expérimentaux en prenant en compte deux niveaux accepteurs indépendants. En effet, nous pensions pouvoir retrouver les 2 énergies d'activation correspondant aux deux niveaux accepteurs de la lacune de mercure observés en photoluminescence. La condition de neutralité des charges est donc

$$n + N_{A1}^- + N_{A2}^- = p + N_D \quad (3.1)$$

où tous les donneurs sont ionisés puisque notre matériau est de type p. On sait que la densité d'accepteurs

ionisés est donnée par la distribution de Fermi-Dirac où

$$N_{A_i}^- = \frac{N_{A_i}}{1 + g_i \exp[(E_{A_i} - E_F)/kT]} \quad (3.2)$$

où  $N_{A_i}$  est le nombre d'états sur le  $i$ ème niveau accepteur,  $E_{A_i}$  son énergie d'activation avec une dégénérescence de  $g_i$  et  $E_F$  est la position du niveau de Fermi. On considère que la densité  $n$  d'électrons dans la bande de conduction est aussi négligeable dans ce cas et ne participe donc pas à la conduction. L'équation de neutralité des charges peut alors s'écrire

$$p + N^{res}_D = \frac{N_{A1}}{1 + p/\phi_{A1}} + \frac{N_{A2}}{1 + p/\phi_{A2}} \quad (3.3)$$

dans notre modèle avec  $\phi_{A_i} = gN_v \exp(-E_{A_i}/kT)$ . Nous considérons que les deux niveaux accepteurs sont séparés d'une énergie significative et que le deuxième niveau n'est ionisé qu'une fois que le premier niveau l'a été. De même,  $N_{A1} = N_{A2}$ . Cette équation revient donc après développement à l'équation suivante :

$$p^3 + [\phi_{A1} + N^{res}_D + \phi_{A2}]p^2 + [(\phi_{A1} + \phi_{A2})(N^{res}_D - N_A) + \phi_{A1}\phi_{A2}]p + \phi_{A1}\phi_{A2}(N^{res}_D - 2N_A) = 0 \quad (3.4)$$

La dépendance en température de la concentration en trous est alors décrite par la solution de cette équation cubique de la forme :

$$p = \left[ 2\sqrt{-s/3} \cdot \cos \left( \arccos(1,5 \cdot q/s \cdot \sqrt{-3/s})/3 \right) - b/(3 \cdot a) \right] \cdot 10^{-6} \quad (3.5)$$

exprimée en  $\text{cm}^{-3}$  et dont les paramètres sont les suivants :

$a=1$  ;

$b = \phi_{A1} + \phi_{A2} + N^{res}_D \cdot 10^6$

$c = \phi_{A1} \cdot \phi_{A2} + N^{res}_D \cdot 10^6 \cdot \phi_{A1} + N^{res}_D \cdot 10^6 \cdot \phi_{A2} - N_A \cdot 10^6 \cdot \phi_{A1} - N_A \cdot 10^6 \cdot \phi_{A2}$

$d = N^{res}_D \cdot 10^6 \cdot \phi_{A1} \cdot \phi_{A2} - N_A \cdot 10^6 \cdot \phi_{A1} \cdot \phi_{A2} - N_A \cdot 10^6 \cdot \phi_{A1} \cdot \phi_{A2}$

$N_v = 2 \cdot (2,3 \cdot 14 \cdot m \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23})^{1,5} / (6,62 \cdot 10^{-34})^3$

$\phi_{A1} = 2 \cdot N_v \cdot (1000/T)^{3/2} \cdot \exp(-E_{a1}) \cdot (T/1000) \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} / 1,38 \cdot 10^{-23}$

$\phi_{A2} = 2 \cdot N_v \cdot (1000/T)^{3/2} \cdot \exp(-E_{a2}) \cdot (T/1000) \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} / 1,38 \cdot 10^{-23}$

$s = [(c/a) - b^2] / (3 \cdot a^2)$

$q = 2 \cdot b^3 / (27 \cdot a^3) + (d/a) - (b \cdot c) / (3 \cdot a^2)$

Or, en utilisant ce modèle avec deux accepteurs activés, un à 10meV et l'autre à 26meV, nous avons obtenu la courbe de modélisation présentée dans la figure 3.6.

On constate que le modèle à deux niveaux accepteurs ne correspond pas du tout aux données expérimentales, quelles que soient les énergies d'activation choisies.

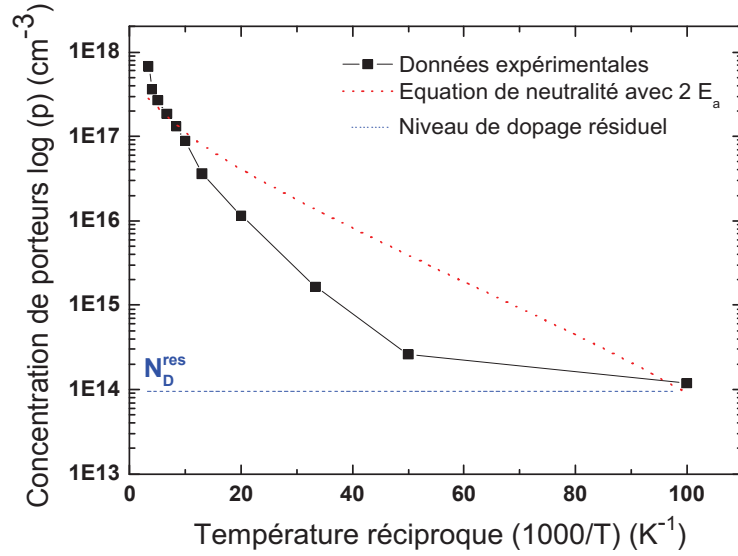


FIGURE 3.6 – Modélisation de l'évolution de la concentration des porteurs en fonction de la température. On a supposé l'existence de 2 énergies d'activation d'environ 10 et 26meV

Aussi, nous avons cherché à modéliser nos mesures par une seule énergie d'activation. L'équation de neutralité des charges s'écrit simplement

$$p + N_D^{res} = \frac{N_A}{1 + p/\phi_A} \quad (3.6)$$

qui devient après développement l'équation du second degré suivante

$$p^2 + p(\phi_A + N_D^{res}) + \phi_A(N_D^{res} - N_A) = 0 \quad (3.7)$$

La concentration en porteurs est solution de cette équation et est de la forme :

$$p = 1/2(\phi_A + N_D^{res}) \left\{ \left[ 1 + \frac{4\phi_A(N_A - N_D^{res})}{(\phi_A + N_D^{res})^2} \right]^{1/2} - 1 \right\} \quad (3.8)$$

avec  $\phi_A = gN_V' T^{3/2} \exp(-E_A/kT)$ ,  $N_V'$  étant la densité des états effective à 1K. La modélisation est présentée dans la figure 3.7 suivante.

Les paramètres d'ajustement sont donnés dans le tableau 3.1.

$N_D^{res}$ (at.cm <sup>-3</sup> )	$N_A^-$ (at.cm <sup>-3</sup> )	$E_A$ (meV)	m
1E14	1E18	26.2	0.1

TABLE 3.1 – Paramètres d'ajustement où  $N_D^{res}$  est la densité de donneurs résiduels,  $N_A^-$  la densité d'accepteurs ionisés,  $E_A$  l'énergie d'activation des niveaux accepteurs et m la masse effective des trous.

On voit que les données expérimentales sont bien ajustées en ne prenant en compte qu'un seul niveau accepteur avec une seule énergie d'activation de 26.2 meV $\pm$ 3.9 meV. (Notons que la courbe

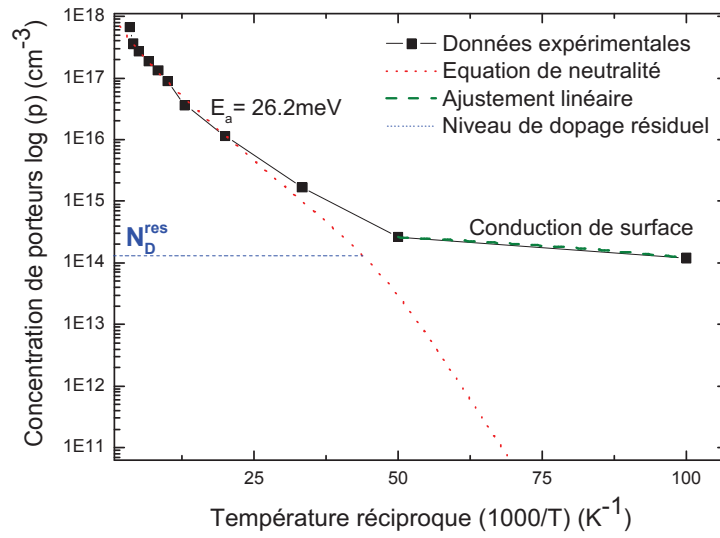


FIGURE 3.7 – Modélisation de l'évolution de la concentration en porteurs en fonction de la température. On a supposé l'existence d'1 seule énergie d'activation.

d'ajustement présente une rupture de pente à  $N_A^- = N_D^{res}$ , niveau sous lequel on se trouve dans le cas d'un matériau compensé). De plus, d'après l'équation 2.29 correspondant au cas d'un matériau non compensé,  $p$  est tel que  $p \propto T^{3/4} \exp(-E_a/2kT)$  puisque la densité d'états dans la bande de valence est  $N_v = 2(2\pi m_p k/h^2)^{3/2} T^{3/2}$ . Aussi, comme illustré dans la figure 3.8, en traçant  $\log p/T^{3/4}$  en

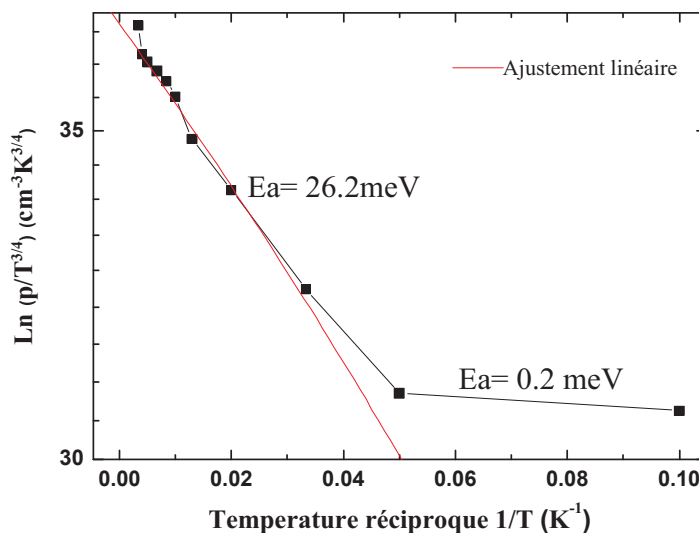


FIGURE 3.8 –  $\log p/T^{3/4}$  en fonction de l'inverse de la température. L'ajustement linéaire a été effectué entre 16K et 300K.



fonction de l'inverse de la température, cette 2ème représentation montre clairement que les données expérimentales ne sont ajustables que par une seule droite de pente  $26.2\text{meV} \pm 3.7\text{meV}$ .

Cette représentation linéaire nous confirme l'énergie d'activation obtenue précédemment à partir de la modélisation par l'équation de neutralité des charges.

### 3.1.2.3 Interprétations

Cette énergie d'activation de  $26.2\text{meV}$  correspond aux incertitudes près à la différence d'énergie entre le pic LE et le pic HE observée dans les mesures de PL. On observe donc par effet Hall en température l'énergie d'activation correspondant au niveau du pic de PL LE mais pas l'énergie d'activation ( $10.7\text{meV}$ ) correspondant au niveau d'énergie du pic ME. Cette observation est contre-intuitive : en effet, logiquement, on devrait observer 2 énergies d'activation correspondant à celle du pic ME puis à celle du pic LE normalement plus profond dans le gap. Or nos mesures nous montrent le contraire.

Ces corrélations nous permettent d'imaginer le scénario suivant : cette énergie d'activation de  $26.2\text{meV}$  mesurée électriquement correspond à l'énergie d'ionisation de l'état neutre  $V^0$  de la lacune de mercure. Le pic LE observé en photoluminescence correspondrait (comme supposé auparavant) à une recombinaison de type  $eA^0$  entre un électron de la bande de conduction et un trou sur le niveau  $V^0$  de la lacune de mercure. Par effet Hall en température, on mesure bien l'énergie d'activation nécessaire pour activer ce niveau  $V^0$  avec la température. Nous faisons l'hypothèse supplémentaire que le pic ME serait lié à une transition de type  $eA^-$  d'un électron de la bande de conduction sur le niveau  $V^-$  ionisé de la lacune de mercure. Cette attribution signifie que le niveau  $V^-$  a une énergie d'activation plus faible ( $10.7\text{meV}$ ) que le niveau  $V^0$  et est plus proche de la bande de valence, c'est-à-dire moins profond que le niveau neutre  $V^0$ . Ceci explique pourquoi l'énergie d'ionisation du niveau  $V^-$  ne peut pas être mesurée par activation thermique par effet Hall en température.

En effet, lorsque le niveau neutre  $V^0$  est activé thermiquement, le niveau  $V^-$  n'est pas stable et est directement ionisé en  $V^{--}$  par activation thermique. Par contre, en PL, le niveau  $V^-$  est observé car dans ce cas, il est photogénéré par le transfert d'un électron de la bande de valence vers le niveau  $V^0$ . Tout d'abord, un électron se recombine sur le niveau  $V^0$  et ionise ce niveau. Cette recombinaison donne lieu à l'émission du pic LE, à  $235\text{meV}$ , situé  $27.3\text{meV}$  en dessous de l'émission bande-à-bande. Le niveau  $V^-$  est alors créé par photogénération et un électron de la bande de conduction peut se recombinaison dessus, ionisant alors le niveau  $V^-$  en  $V^{--}$ . Cette recombinaison entraîne l'émission correspondant au pic ME, à  $252\text{meV}$  situé  $10.7\text{meV}$  sous l'émission bande à bande comme représenté sur la figure 3.9.

Notre interprétation de ces observations est que la lacune de mercure pourrait être un défaut de type "U-négatif" [115, 116].

Le concept de U-négativité dans des solides a été introduit par Anderson en 1975 [117] afin d'expliquer les propriétés de verres chalcogénures dopés. Les premières démonstrations de cette propriété plus particulièrement pour des défauts dans un solide ont été réalisées dans les années 1980 sur la lacune de Si [118] et le bore en site interstitiel dans le silicium polycristallin [119, 120, 121, 122, 123]. En 1989, Cooper et al [116] comparèrent la lacune de Si dans le Si polycristallin avec celle de mercure dans le CdHgTe. Leur configuration électronique est certes différente ; la lacune de Si est un défaut donneur avec 4 électrons liants dans le réseau cristallin de Si alors que la lacune de Hg est un défaut accepteur entouré de 6 électrons liants dans le CdHgTe. Cependant, les solides sont tous 2 tétrahédriques.

La figure 3.10 montre la configuration des atomes entourant la lacune dans un cristal tétrahédrique tel que le Si ou le CdHgTe [116]. La propriété de "U-négativité" correspond à la stabilisation de l'état ionisé de la lacune par rapport à l'état neutre à cause de l'effet Jahn -Teller. Plus précisément, cet

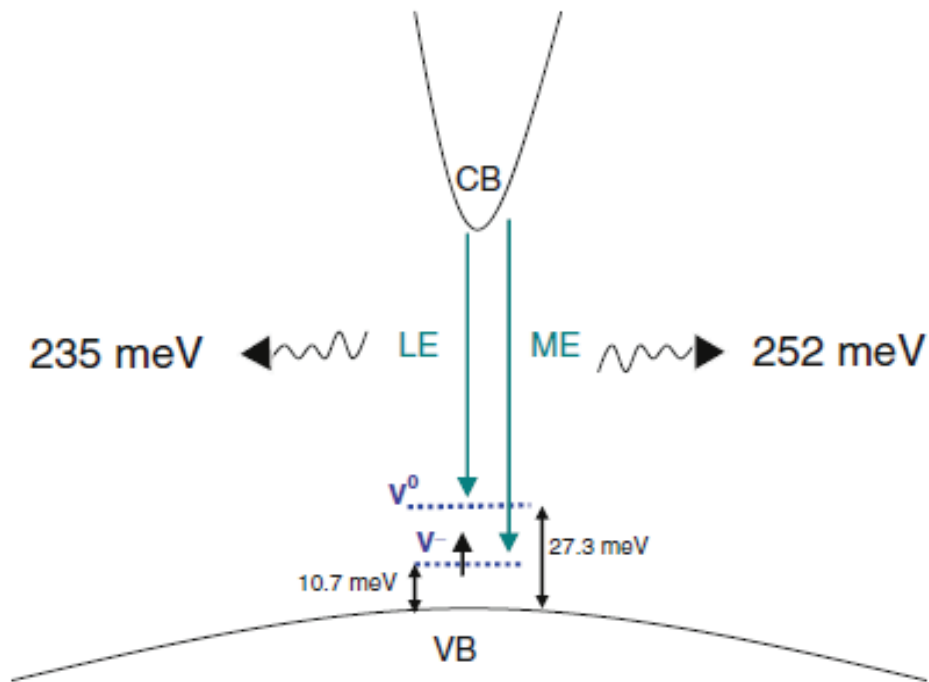


FIGURE 3.9 – Ordre inversé des états de la lacune de mercure dans le CdHgTe

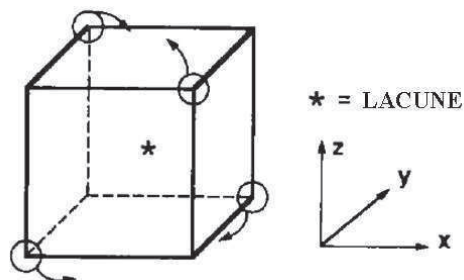


FIGURE 3.10 – Distorsion du réseau autour d'une lacune. Les flèches montrent la relaxation du réseau qui stabilise la lacune neutre dans le Si en rassemblant les paires d'atomes [116]

effet Jahn-Teller a lieu lorsque le niveau de plus basse énergie d'une molécule est dégénéré [124, 125]. Dans ce cas, l'effet Jahn-Teller entraîne une distorsion de la géométrie de la molécule afin de lever la dégénérescence et rendre un niveau énergétique plus stable. Ainsi, les distorsions géométriques du réseau dominent sur la répulsion coulombienne (appelée  $U$ ) entraînant la stabilisation de l'état ionisé de la lacune par rapport à l'état neutre.

Ce phénomène complexe mérite une explication plus détaillée.

Revenons à la structure cristalline du CdHgTe. Comme illustré dans la figure 3.11 (a), un atome de mercure est entouré de 4 atomes de Te dans un cristal tétraédrique.

Considérons l'alliage binaire HgTe pour simplifier notre explication. Le couplage entre les orbitales liantes dans le composé HgTe produit un niveau symétrique  $\sigma$  plein de basse énergie et 3 niveaux  $p$  de

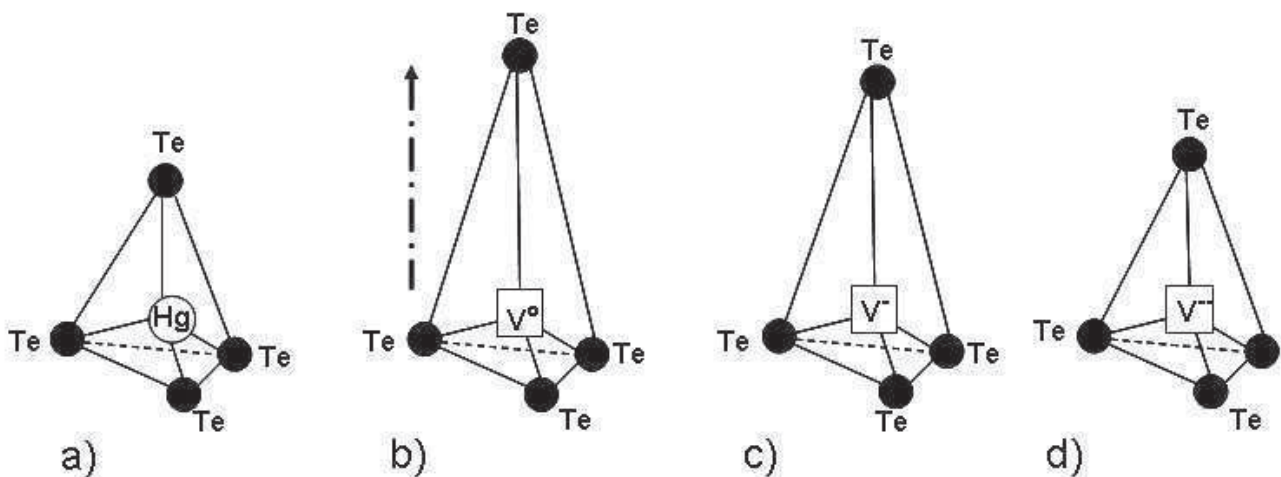


FIGURE 3.11 – Schématisation de l'effet Jahn-Teller dominant sur la répulsion coulombienne sur la molécule HgTe. a) Molécule de HgTe sans contrainte. b) Création d'une lacune de Hg et distorsion de la molécule suivant la direction de la flèche. c) Etat 1èremement ionisé de la lacune de Hg, réduction de l'effet Jahn-Teller (JT) mais  $\Delta(EJT) > \Delta(U)$ . d) Etat doublement ionisé de la lacune de Hg, réduction de l'effet Jahn-Teller (JT) mais  $\Delta(EJT) > \Delta(U)$

plus haute énergie (cf. figure 3.12). Ces orbitales p sont dégénérées

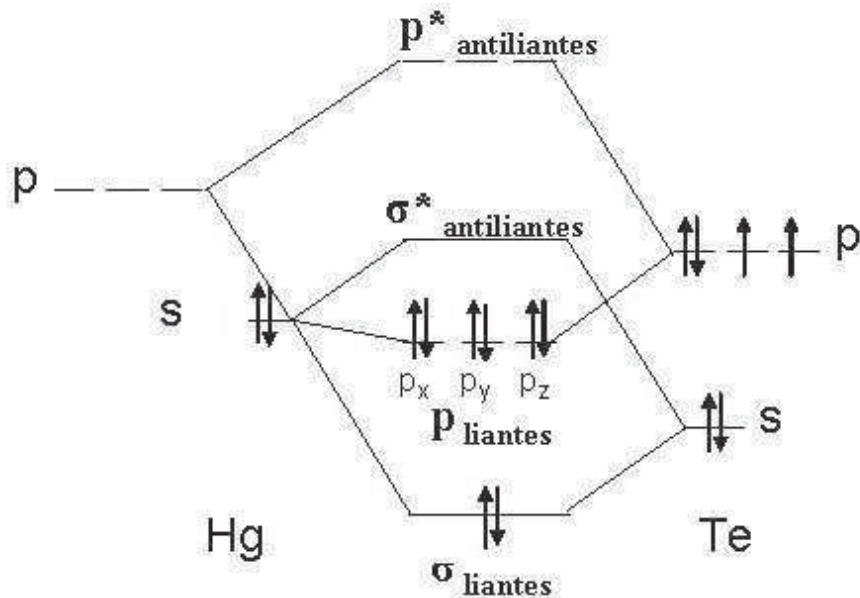


FIGURE 3.12 – Schéma des niveaux d'énergie et des orbitales dans le HgTe

Lorsque l'atome de mercure est absent du réseau cristallin, cas de la lacune neutre  $V_{Hg}^0$ , si l'effet Jahn-Teller n'était pas pris en compte, on aurait toujours les orbitales p triplement dégénérées (cf. figure 3.13).

En réalité, lors de la formation de la lacune de mercure, l'effet Jahn-Teller intervient : la géométrie de la molécule est modifiée du fait des déplacements atomiques suivant la direction Z (cf. figure 3.11 (b)). On a alors une séparation des états  $p_x$  et  $p_y$  de l'état  $p_z$ . En effet, les états  $p_x$  et  $p_y$  sont stabilisés

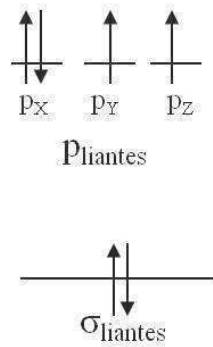


FIGURE 3.13 – Schéma des niveaux d'énergie et des orbitales dans le cas de la lacune neutre de mercure  $V_{Hg}^0$ , où l'effet Jahn-Teller n'est pas pris en compte

alors que l'état pz monte en énergie. On a donc une levée de la dégénérescence des orbitales p grâce à l'effet Jahn-Teller (cf. état  $V^0$  des figures 3.14(a) et (b)).

Plus précisément, appelons  $E_{JT}$  l'énergie de séparation entre les états px et py et l'état pz due à la distorsion du réseau cristallin( effet Jahn-Teller). La différence d'énergie entre les états px, py et l'état pz dépend de l'état d'ionisation de la lacune mais aussi de la répulsion coulombienne (appelée U). Soit  $E_{tot} = E_{JT} + U$ , la différence d'énergie totale entre les états px, py et l'état pz. Deux possibilités existent alors pour remplir les niveaux d'énergie : si l'effet Jahn-Teller est faible comparé à la répulsion coulombienne, alors dans l'état neutre les quatre électrons occupent les états d'énergie tel que décrit la figure 3.14(a).

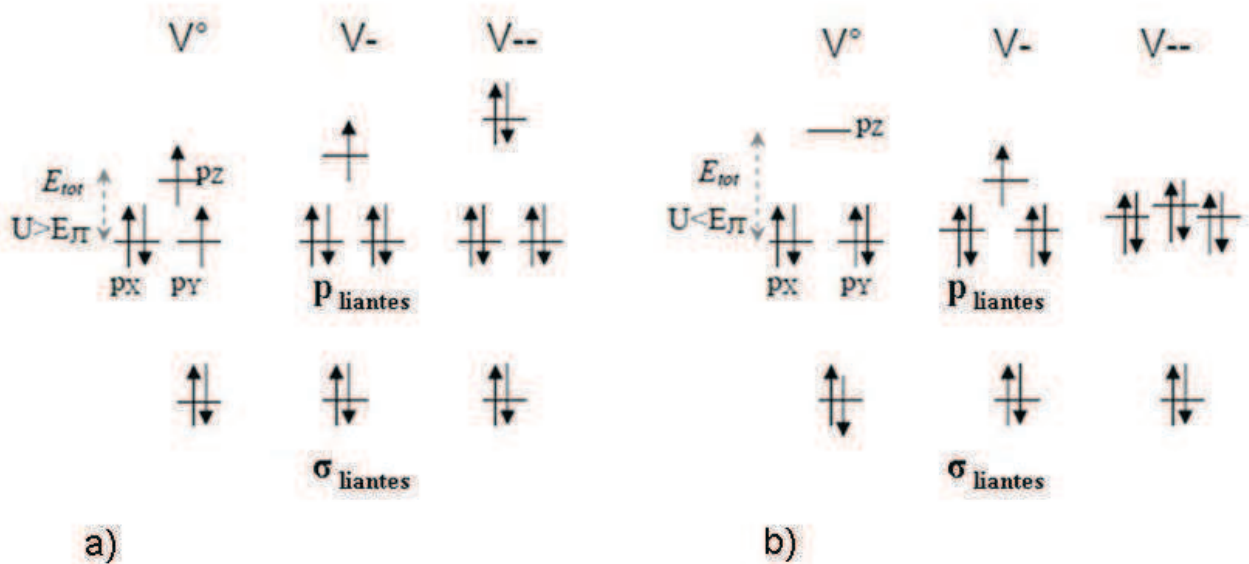


FIGURE 3.14 – Niveaux d'énergie de la lacune de mercure dans le CdHgTe ; a. Quand la répulsion coulombienne domine ; b. Quand l'effet Jahn-Teller domine, cas supposé pour la lacune de Hg dans le CdHgTe.

Puis, lorsqu'on remplit la lacune avec un électron, deux effets opposés affectent le niveau d'énergie de l'état  $V^-$  : la répulsion coulombienne fait augmenter le niveau d'énergie entraînant un terme positif

$\Delta(U)$  dans la variation d'énergie totale. D'autre part, la distorsion du cristal est réduite entraînant une réduction de l'effet Jahn Teller et un terme négatif  $\Delta(EJT)$  dans la variation d'énergie totale. Dans le cas de la figure 3.14 (a), lorsque la répulsion coulombienne est dominante, la différence d'énergie  $\Delta(Etot)=\Delta(U) + \Delta(EJT)$  entre le niveau ionisé  $V^-$  et le niveau neutre  $V^0$  est positive car la répulsion coulombienne ( $\Delta(U)>0$ ) est plus grande que la réduction de l'énergie due à l'effet Jahn-Teller ( $\Delta(EJT)<0$ ). Dans le cas décrit dans la figure 3.14 (b) et 3.11 (b), l'effet Jahn-Teller est plus grand que la répulsion coulombienne. Ainsi, dans l'état neutre de la lacune de mercure, les quatre électrons remplissent complètement les états px et py. Quand on remplit la lacune avec un électron (ionisation), la réduction de l'énergie due à l'effet Jahn-Teller( $\Delta(EJT)<0$ ) est plus grande que la répulsion coulombienne ( $\Delta(U)>0$ ), ce qui rend la variation d'énergie  $\Delta(Etot) = \Delta(U) + \Delta(EJT)$  négative (cf. figure 3.11 (c)). Ce modèle illustre pourquoi l'état ionisé  $V^-$  peut avoir une plus faible énergie que l'état neutre  $V^0$  de la lacune de mercure ce qui semble être montré par la comparaison de nos mesures d'effet Hall en température et de PL.

Il faut noter que d'autres groupes de recherche [126, 127, 128] ont supposé l'existence d'un centre donneur Shockley-Read (SR) à environ 30meV sous la bande de conduction afin d'expliquer les temps de vie ainsi que les courants d'obscurité mesurés dans les photodiodes. Aussi, le pic LE aurait pu être attribué à la recombinaison radiative sur ce centre SR. Cependant, comme décrit précédemment, les mesures d'effet Hall nous montrent l'existence d'un niveau de type accepteur à 26.2 meV au dessus de la bande de valence, et qui correspond à la différence d'énergie entre le pic LE et la recombinaison bande à bande. De plus, une transition sur un centre SR est généralement non radiative. Aussi, la corrélation entre nos mesures de PL et d'effet Hall nous rend confiant dans notre interprétation des pics de PL.

Pour conclure cette partie, nos mesures de photoluminescence ont permis une observation directe des deux niveaux accepteurs de la lacune de mercure dans le CdHgTe. La corrélation avec les mesures par effet Hall nous a amené à comprendre l'ordre énergétique des niveaux accepteurs de la lacune de mercure et ces états ionisés dans la bande interdite du CdHgTe. Comme expliqué précédemment dans l'introduction, les seuls spectres de PL de CdHgTe dopé à la lacune de Hg présents dans la littérature et interprétés datent de 1981. Aussi, le manque de maturité de la technique de croissance par épitaxie en phase liquide dans ces années nous laissent penser que l'unique pic de PL attribué à la lacune de Hg dans la littérature [26] est dû à une impureté dans le matériau. La qualité aujourd'hui meilleure des matériaux étudiés nous permet d'étudier et de déconvoluer précisément les spectres de PL en identifiant les 2 niveaux accepteurs de la lacune de Hg.

D'autres échantillons de compositions différentes ont ensuite été étudiés afin de voir comment évolue la position des niveaux d'énergie de la lacune de mercure avec la concentration en cadmium.

### 3.1.3 Effets de la composition

Les paramètres de composition et d'épaisseur des 2 autres échantillons étudiés sont précisés dans le tableau 3.2.

Echantillon	A	B
Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	8.3	7.4
Composition en Cd	45 %	22%

TABLE 3.2 – Compositions et épaisseurs des couches étudiées

Comme dans l'étude précédente, chaque couche a été découpée en 3 échantillons afin de leur faire

subir les mêmes recuits décrits précédemment. Les mesures présentées ici ont été réalisées avec un laser solide à 532nm, entre 4K et 300K. Le signal a été détecté avec un détecteur MCT ou InGaAs selon la longueur d'onde d'émission.

### 3.1.3.1 Echantillon A à 45% de Cd

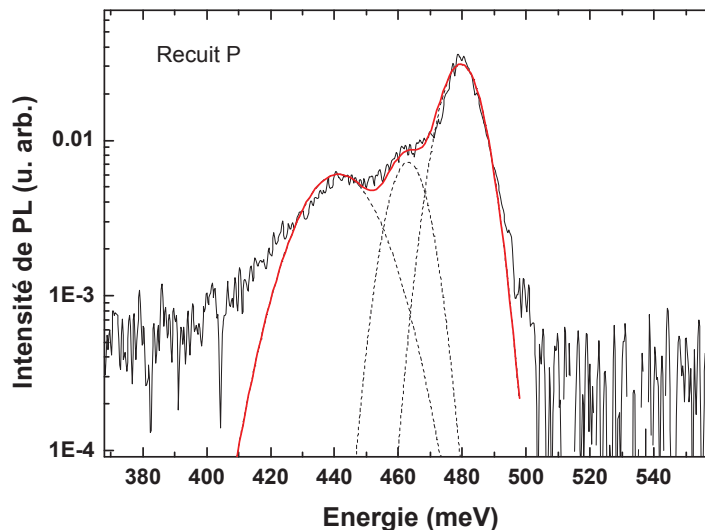


FIGURE 3.15 – Spectre de PL de l'échantillon A à 45% de Cd à 8K

Un échantillon A à plus forte concentration en cadmium 45% correspondant à une longueur d'onde de coupure de  $2.5 \mu\text{m}$  à température ambiante a été mesuré par PL. Trois pics composent le spectre à basse température comme le montre la figure 3.15.

Les pics HE, ME et LE sont centrés sur 486meV, 468meV et 450meV respectivement. L'étude en température de la photoluminescence de cet échantillon (cf. figure 3.16) montre l'évolution de la position du pic HE jusqu'à 300K similaire à l'évolution théorique en température du gap correspondant à 44% de Cd. Les pics ME et LE disparaissent avant 100K, du fait de l'ionisation des niveaux accepteurs. Les énergies d'ionisation mesurées sont 17meV et 38meV respectivement pour chaque pic.

L'étude électrique par effet Hall nous montre pour cette composition de 45% de Cd un comportement différent pour l'évolution des porteurs avec la température. En effet, comme le montre la figure 3.17, l'ajustement des mesures expérimentales par l'équation de neutralité des charges fait intervenir 2 niveaux accepteurs.

On a alors 2 énergies d'activation mesurées : 17meV et 40meV qui correspondent aux 2 énergies d'ionisation des pics ME et LE mesurés par PL, aux incertitudes de mesures près. Plus précisément, il semble que l'on observe à basse température sur les mesures d'effet Hall l'ionisation du niveau neutre  $V^0$  de la lacune de mercure, dont l'énergie associée est d'environ 17meV. On obtient alors une densité d'environ  $3.10^{16} \text{ cm}^{-3}$  de porteurs ionisés dans le matériau. Puis un plateau est observé correspondant à l'ionisation de tous les niveaux neutres  $V^0$  en  $V^-$  avant d'ioniser les niveaux  $V^-$  en  $V^{--}$ . La densité finale de porteurs dans le matériau est alors 2 fois plus importante, d'environ  $6.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Il semble donc que pour une composition plus riche en cadmium, à 45%Cd, le phénomène de U-négativité de la

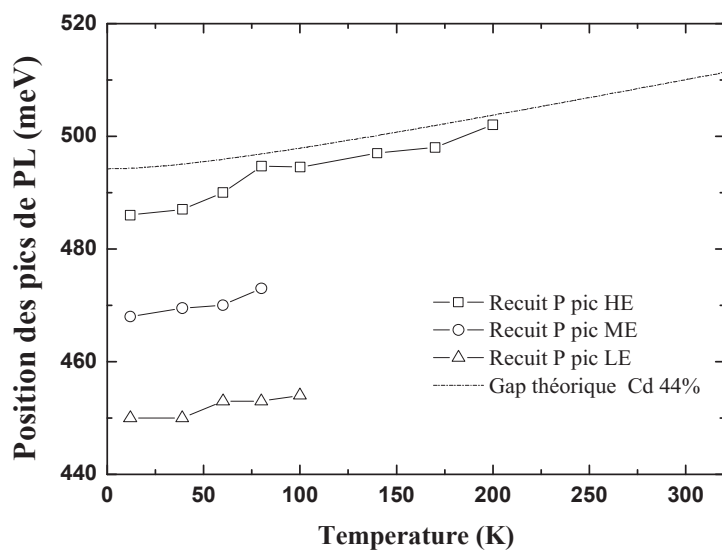


FIGURE 3.16 – Etude en température de la position des pics de PL mesurés sur l'échantillon A à 45% de Cd recuit p

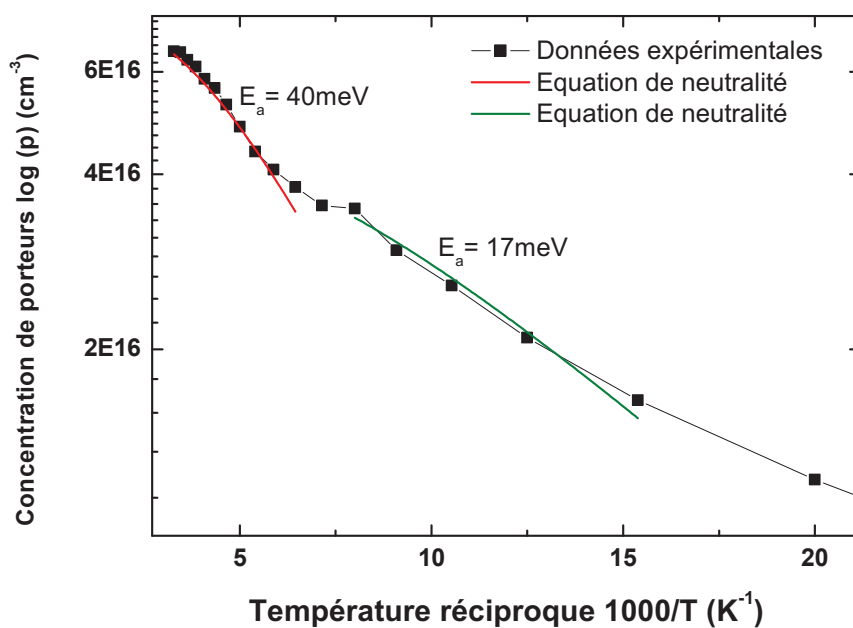


FIGURE 3.17 – Effet Hall en température de l'échantillon A à 45% de Cd recuit p

lacune de mercure n'ait plus lieu.

En effet, la constante diélectrique statique dans le CdHgTe diminue avec la composition  $x$  en cadmium suivant la relation suivante :

$$\epsilon_0 = 20.5 - 15.6x + 5.7x^2 [129] \quad (3.9)$$

Or la répulsion coulombienne  $U$  augmente avec la diminution de la constante diélectrique [130] puisque

$$U = e^2/\epsilon r \quad (3.10)$$

avec  $e$  la charge de l'électron et  $r$  la distance intervenant dans l'interaction coulombienne, ici typiquement la distance Hg-Te. La répulsion coulombienne domine donc l'effet Jahn-Teller. La différence d'énergie  $\Delta(E_{tot}) = \Delta(U) + \Delta(EJT)$  entre le niveau ionisé  $V^-$  et le niveau neutre  $V^0$  de la lacune de mercure est alors positive car la répulsion coulombienne ( $\Delta(U) > 0$ ) est plus grande que la réduction de l'énergie due à l'effet Jahn-Teller ( $\Delta(EJT) < 0$ ). On a ainsi le niveau neutre  $V^0$  associé au pic de PL ME qui présente une énergie d'ionisation inférieure au niveau ionisé  $V^-$  associé au pic de PL LE. On constate aussi qu'en augmentant la composition en cadmium, l'énergie d'ionisation du niveau neutre  $V^0$  diminue puisqu'on passe de 24meV pour une composition de 33% à 17meV pour l'échantillon A à 45% de Cd. Il semble donc que le niveau neutre  $V^0$  se soit rapproché de la bande de valence avec l'augmentation de la composition, mais que le niveau ionisé  $V^-$  lui soit plus profond car à 38meV de la bande de valence pour l'échantillon B à 45%. Ceci peut être expliqué de la façon suivante : en augmentant la composition en cadmium, on se rapproche de l'alliage binaire CdTe où la distorsion géométrique est moins importante. Ainsi, l'effet de la distorsion de la matrice dans laquelle se crée la lacune de Hg est plus faible et le niveau neutre  $V^0$  de la lacune se rapproche de la bande de valence. Quand cette lacune va être ionisée, l'augmentation de la répulsion coulombienne liée à la diminution de la constante diélectrique (par l'augmentation de la composition) entraîne une augmentation de l'énergie à laquelle se trouve  $V^-$ . C'est ainsi qu'on mesure le niveau ionisé  $V^-$  de la lacune de Cd plus profondément dans le gap.

### 3.1.3.2 Echantillon B à 22% de Cd

Nous terminons cette étude avec un échantillon très pauvre en Cd (22%) as-grown. Les mesures optiques de cet échantillon n'ont pas pu être effectuées à cause de problèmes expérimentaux. Néanmoins, cet échantillon a été caractérisé par effet Hall en température comme le montre la figure 3.18. Tout d'abord, on observe que le coefficient de Hall devient négatif à partir de 200K. En effet, cet échantillon étant de faible composition en Cd, son gap est de plus faible énergie. Aussi, dès 200K, les électrons de la bande de valence vont être activés thermiquement pour passer vers la bande de conduction et participer au dopage donnant alors à l'échantillon une nature électrique de type n. C'est le régime d'ionisation intrinsèque.

La modélisation des données expérimentales avec l'équation de neutralité nous donne une seule énergie d'activation d'environ 9meV. Cette énergie correspond aux mesures présentes dans la littérature où une énergie d'activation de 9.5meV est mesurée sur un échantillon de CdHgTe à 22% de Cd réalisé par EPL [131]. De plus, Shin et al [131] étudièrent par effet Hall l'évolution des énergies d'activation mesurées sur des échantillons non dopés de CdHgTe avec différentes compositions en Cd. Ils observèrent que l'énergie d'activation augmentait avec la composition  $x$  en Cd (gamme de composition étudiée :  $0.195 < x < 0.351$ ) dans le cas d'un matériau non compensé. Aussi pour des faibles compositions en Cd, le niveau neutre de la lacune de Hg est plus proche de la bande de valence comme nous le constatons d'après nos mesures.



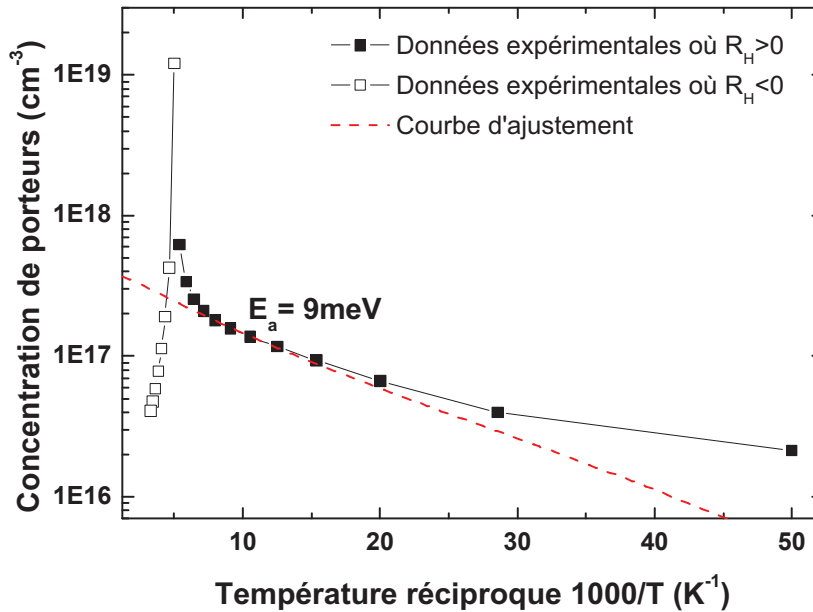


FIGURE 3.18 – Effet Hall en température de l'échantillon B à 22 % de Cd as-grown

Le tableau 3.3 récapitule les différentes énergies d'ionisation obtenues grâce à nos mesures.

Composition en Cd	$E_i$ du niveau $V^0$ (meV)	$E_i$ du niveau $V^-$ (meV)
22%	9	PL non disponible
32.7%	30	16
45%	17	38

TABLE 3.3 – Energies d'ionisation des niveaux de la lacune de mercure en fonction de la composition des échantillons étudiés

### 3.1.4 Conclusion partielle

Pour conclure cette étude sur le dopage intrinsèque du CdHgTe par la lacune de mercure, il semble que nous ayons démontré par la corrélation de mesures optiques par photoluminescence et électriques par effet Hall en température la propriété de "U-négativité" de la lacune de mercure dans le CdHgTe pour certaines composition de Cd. L'effet Jahn-Teller domine la répulsion coulombienne et entraîne une inversion des niveaux accepteurs de la lacune de mercure dans le gap. Ainsi, le niveau neutre  $V^0$  a une énergie d'ionisation supérieure à celle du niveau ionisé  $V^-$ . Ce dernier ne peut donc pas être observé par effet Hall en température. Cette U-négativité est vaincue lorsque le matériau CdHgTe est plus riche en cadmium. Dans ce cas, la diminution de sa constante diélectrique engendre une augmentation de la force de répulsion coulombienne qui domine alors sur l'effet Jahn-Teller. Le niveau accepteur ionisé de la lacune de mercure est alors à une énergie supérieure à celle du niveau neutre. Des études par résonance paramagnétique électronique (RPE) sont envisagées pour étudier les états de spin chargés, et ainsi pouvoir montrer que pour certaines compositions de Cd, on passe du niveau neutre  $V^0$  de la

lacune de Hg au niveau doublement ionisé  $V^{--}$ .

## 3.2 Etude du dopage extrinsèque par incorporation d'arsenic

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés au dopage extrinsèque du CdHgTe par l'arsenic incorporé pendant la croissance par EJM. Dans un premier temps, nous présenterons les différents mécanismes d'incorporation et d'activation de l'arsenic jusqu'alors soutenus par la communauté scientifique. Puis nous détaillerons nos mesures optiques par photoluminescence sur des échantillons dopés arsenic pendant la croissance par EJM et nous les corrèlerons à des mesures EXAFS effectuées en 2009 par des chercheurs du laboratoire. Enfin, nous discuterons de la comparaison de ces résultats avec des mesures électriques obtenues par effet Hall en température.

### 3.2.1 Complexation des atomes d'arsenic

Comme décrit dans le chapitre I, section 1.2.2, l'arsenic est l'élément le plus utilisé pour doper de type p les couches de CdHgTe dans les structures p/n. Cependant, sa nature amphotère rend la compréhension de son activation difficile. Le scénario jusqu'alors envisagé par Vydyanath [44] et Berding et Sher [43] suppose l'incorporation de l'arsenic dans les sites cationiques du sous-réseau cristallin où il se placerait en site mercure, lorsque la croissance se fait par EJM sous atmosphère saturée en tellure. L'arsenic se comporterait dans ces conditions comme une impureté donneuse. Puis, un court recuit d'1h à haute température de 370°C sous atmosphère riche mercure de la couche ("recuit  $p_{act}$ ") entrainerait un transfert de l'atome depuis les sites cationiques jusqu'aux sites anioniques, site tellure où il se comporterait alors comme un accepteur (cf. figure 3.19).

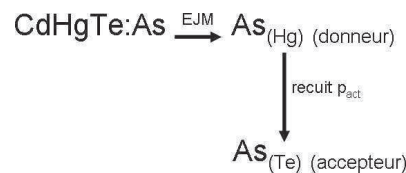


FIGURE 3.19 – Scénario d'incorporation et d'activation de l'arsenic dans le CdHgTe proposé par Vydyanath [44] et Berding et Sher [43]

Une étude synchrotron par EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure), menée en 2009 par P. Ballet et al [46] et X.Biquart et al [132], a permis d'envisager un nouveau scénario d'incorporation et d'activation de l'arsenic en étudiant les distances et la nature chimique des voisins des atomes d'arsenic. Des échantillons fortement dopés à  $5 \cdot 10^{17}$  at.cm<sup>-3</sup> (afin d'avoir un signal EXAFS détectable), avec une composition de 30% de Cd ont été comparés d'un point de vue environnement chimique.

Dans un premier temps, des échantillons n'ayant pas subi de recuit d'activation  $p_{act}$  (370°C 1h sous  $P_{Hg}$ ) mais seulement le recuit n (200°C 5jours sous  $P_{Hg}$ ) qui permet de combler les lacunes de mercure intrinsèques ont été mesurés. Les données ont montré la présence de 2 voisins à l'atome d'arsenic : un autre atome d'arsenic à  $2.47 \pm 0.02 \text{ \AA}$  avec une coordinence égale à 3 et un atome de tellure à  $2.66 \pm 0.02 \text{ \AA}$ . Ces distances mesurées As-As et As-Te correspondent avec celles trouvées dans un composé de verre chalcogénure AsTe [133, 134]. De plus, le nombre de voisins Te pour l'atome d'As correspond à ceux de la structure amorphe As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Aussi, ces résultats laissent penser qu'une partie de l'arsenic s'incorpore pendant la croissance EJM en formant un complexe As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

Ensuite, un autre voisin est mesuré à  $2.53 \pm 0.015 \text{ \AA}$ , et identifié comme un atome de mercure. Or cette distance As-Hg est inférieure à celle correspondante à la distance As<sub>Te</sub>-Hg (2.78 Å dans le CdHgTe).

Aussi, l'As semble être dans un environnement amorphe entouré d'atomes de Hg. Il a donc été supposé que l'As formerait une structure compacte particulière AsHg avec une distance entre les atomes As et Hg de  $2.53\text{\AA}$ .

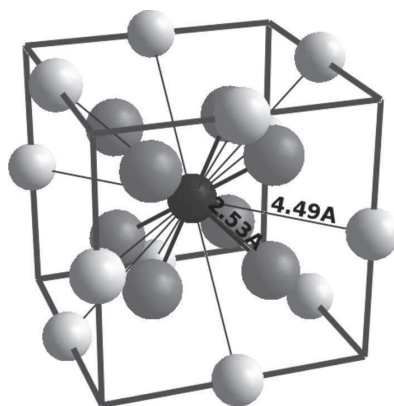


FIGURE 3.20 – Vue 3D de la structure compacte  $\text{AsHg}_8$  [132]. L'atome d'As est au centre (noir). Les 8 atomes de Hg (gris foncé) sont situés à  $2.53\text{\AA}$  autour de l'atome d'As. Les 12 atomes de Te (gris clair) sont positionnés à  $4.49\text{\AA}$  de l'atome d'As, au centre des 12 bords du cube.

Plus précisément, dans cette structure, la coordinence de l'atome d'As est de 8, la structure compacte est donc notée  $\text{AsHg}_8$ . Biquard et al [132] suggèrent une vue 3D de cette structure compacte présentée dans la figure 3.20.

Or si l'on supposait que l'atome d'As de la structure compacte  $\text{AsHg}_8$  occupait un site Te, on aurait alors 12 atomes de Te à une distance de  $4.58\text{\AA}$ . Cette faible différence de  $0.09\text{\AA}$  entre la distance  $\text{AsHg}_8\text{-Te}$  et celle mesurée expérimentalement peut être attribuée à une contraction de 2% du réseau dû au plus faible volume que prend la structure compacte comparé à celui d'un réseau cristallin standard communément mesuré par EXAFS. Aussi on peut considérer que l'atome d'As formant la structure compacte  $\text{AsHg}_8$  occupe un site Te.

Les propriétés électriques du complexe  $\text{As}_2\text{Te}_3$  et de la structure  $\text{AsHg}_8$  ont par suite été abordées. Comme le complexe  $\text{As}_2\text{Te}_3$  se place dans la région Hg-Te (l'As est entouré de Te), il se comporte comme un donneur. Au contraire, quand la structure compacte  $\text{AsHg}_8$  remplace un arrangement tétraédrique Te-Hg, l'As peut être vu comme un remplacement d'un atome de Te. La structure  $\text{AsHg}_8$  se comporte donc comme un accepteur. De plus, des mesures électriques par effet Hall réalisées par Ballet et al [46] montrent un dopage de type n pour cet échantillon recuit n.

Après le recuit d'activation à haute température suivi d'un recuit n : recuit  $p_{act}$  + recuit n, deux environnements chimiques particuliers sont mesurés autour de l'atome d'arsenic : un premier voisin est aussi mesuré à  $2.53 \pm 0.015\text{\AA}$ , identifié précédemment comme un atome de mercure, ce qui montre la présence de la même structure compacte  $\text{AsHg}_8$  après l'activation. Comme précédemment, ce complexe se comporte comme un accepteur. Le deuxième environnement correspond à la mesure d'un atome d'arsenic occupant un site cationique Hg à  $2.78\text{\AA}$  du tellure. Cet atome d'As en site Hg se comporte électriquement comme un donneur. Les mesures d'effet Hall réalisées par Ballet et al [46] sur un échantillon ayant subi ce recuit d'activation suivi d'un recuit n (recuit  $p_{act}$  + recuit n) montrent un dopage de type p. Le scénario établi est donc le suivant : avant le recuit d'activation  $p_{act}$  mais après avoir subi un recuit n pour combler les lacune de Hg, l'arsenic est incorporé dans le réseau cristallin en formant en proportion équivalente une structure compacte de type accepteur AsHg dont l'atome d'As est en site Te ainsi qu'un complexe chalcogénure donneur  $\text{As}_2\text{Te}_3$  amorphe. Après le recuit  $p_{act}$  à haute température suivi du recuit n, le complexe chalcogénure  $\text{As}_2\text{Te}_3$  donneur est dissocié thermiquement. Environ la moitié de cet arsenic dissocié se complexe avec du mercure pour renforcer le complexe accepteur  $\text{AsHg}_8$  et l'autre

moitié est substituée dans un site Hg du réseau cristallin,  $As_{Hg}$  jouant le rôle d'un donneur. On a donc environ 67% de l'arsenic qui prend la forme d'un complexe accepteur  $As_{(Te)}Hg_8$  et 33% qui est incorporé en site mercure dans le réseau après le recuit d'activation.

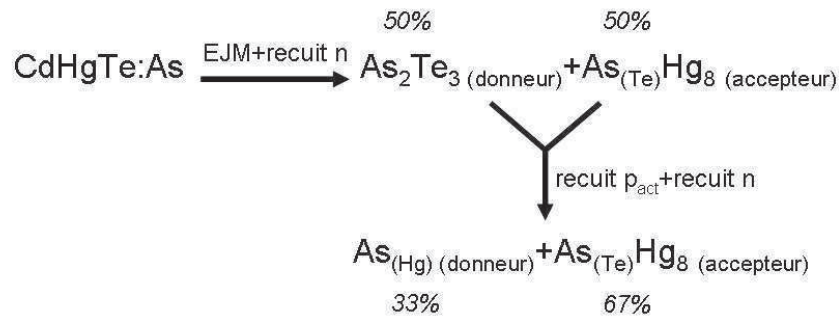


FIGURE 3.21 – Processus d'incorporation et d'activation de l'arsenic dans le CdHgTe déduites des mesures EXAFS.

Les processus d'incorporation et d'activation de l'arsenic sont illustrés dans la figure 3.21.

Avant le recuit d'activation " $p_{act}$ " le matériau est de type n du fait du complexe donneur  $As_2Te_3$ . Après le recuit d'activation, le complexe accepteur  $AsHg_8$  est renforcé ce qui entraîne le dopage de type p du matériau, même si des donneurs  $As_{Hg}$  sont présents.

### 3.2.2 Corrélations des mesures EXAFS et optiques par PL

Dans cette étude, un échantillon MWIR 26881 a fait l'objet de mesures. Ses caractéristiques et paramètres de croissance mesurés à 77K sont résumés dans le tableau 3.4.

Echantillon	Substrat	T° cellule	T° Cracker	$\lambda_c \mu\text{m}$	$x_{Cd}$	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	DDX (arcsec)
26881	Extérieur	260	500	4.97	0.304	6.7	31

TABLE 3.4 – Caractéristiques de l'échantillon dopé As étudié

Pour cette étude, nous avons excité les échantillons avec un laser solide à 1064nm et mesuré le signal à l'aide d'un détecteur MCT. Les spectres de PL de l'échantillon 26881, as grown, recuit n et recuit  $p_{act} +$  recuit n (recuit d'abord à 370°C 1h sous atmosphère riche Hg puis recuit 200°C 5jours sous atmosphère riche en Hg) sont présentés dans la figure 3.22.

Il faut noter que ces échantillons ont tous subi une attaque chimique à base de brome ( $Br_2$ /méthanol) avant d'avoir été recuits et étudiés afin d'enlever la couche "d'ouverture de gap". En effet, par croissance EJM, une couche de CdHgTe plus riche en Cd d'environ 0.6 $\mu\text{m}$  est souvent déposée en surface afin d'encapsuler le CdHgTe et éviter les courants de fuite sur les dispositifs optroniques.

Les spectres des échantillons as grown et recuit n présentent 2 contributions centrées respectivement à 248.8meV (appelé HE) et 232meV (ME).

Le pic HE est associé à la recombinaison bande à bande comme le montre l'étude de l'évolution de sa position avec la température présentée plus loin dans la figure 3.23. En effet, le pic suit l'évolution théorique du gap du matériau pour une composition de 30.5% de Cd avec une localisation à basses températures dans des états de queue de bande.

Le pic à 15.2 meV du bande à bande disparaît vers 60K certainement du fait de l'ionisation des impuretés avec l'énergie thermique. Le spectre de l'échantillon recuit  $p_{act} +$  recuit n a évolué et présente 3 contributions. Le pic haute énergie centré autour de 248.8meV est attribué à la recombinaison bande

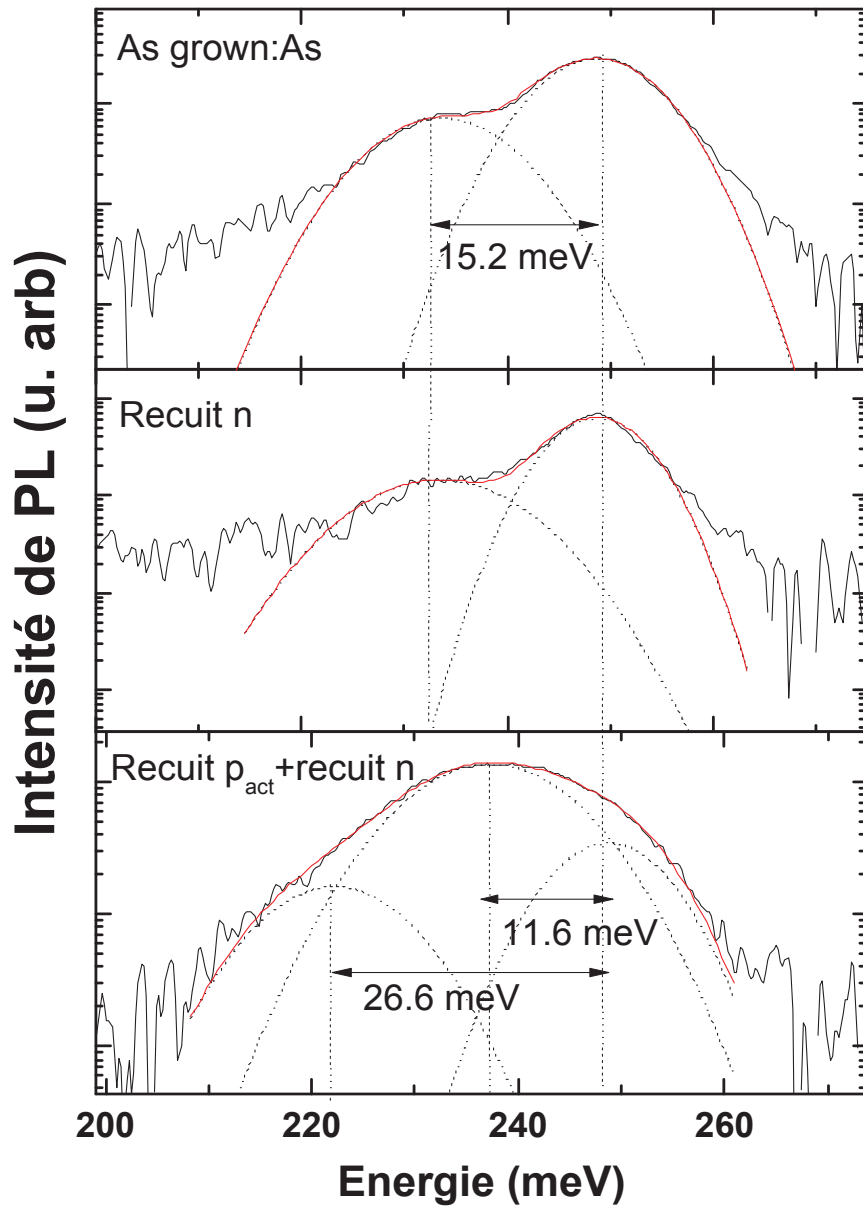


FIGURE 3.22 – Comparaison des spectres de PL à 8K de l'échantillon de CdHgTe à 30% de Cd dopés As, as-grown, recuit n et recuit  $p_{act}$  + recuit n

à bande (cf. figure 3.24). Les pics à 237.2meV et 222.2meV présentent donc une énergie d'ionisation de 11.6meV et 26.6meV respectivement.

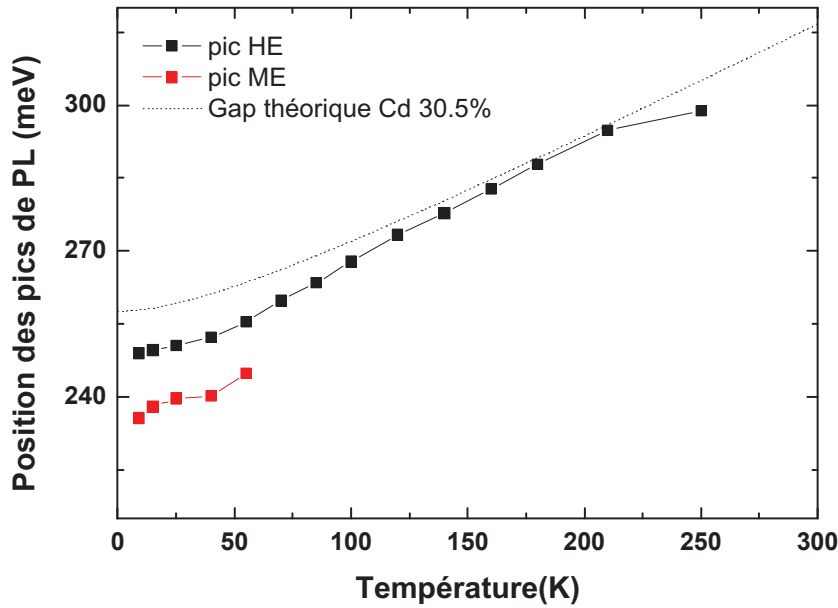


FIGURE 3.23 – Etude en température de la position des pics de PL mesurés sur l'échantillon de CdHgTe à 30% de Cd dopés As recuit n

En comparant l'évolution de ces spectres en fonction des recuits avec le scénario de complexation de l'arsenic établi par les mesures EXAFS, nous pouvons supposer que le pic présent sur l'échantillon as-grown et recuit n avec pour énergie d'ionisation 15.2meV peut être lié au complexe donneur  $As_2Te_3$ . En effet, après le recuit d'activation  $p_{act}$ , ce pic disparaît, ce qui corrobore sa dissociation lors de l'activation thermique. Ainsi, un nouveau pic plus proche du bande à bande (11.6meV en dessous) apparaît après le recuit d'activation correspondant d'après nos hypothèses à l'activation du donneur arsenic en site mercure  $As_{Hg}$ . Le pic mesuré à 26.6 meV en dessous de la transition bande à bande peut alors être attribué au complexe accepteur  $As_{Hg}$ . Ce complexe accepteur semble noyé dans le bruit sur les spectres des échantillons as-grown et recuit n, aussi sa contribution n'a pas été tracée.

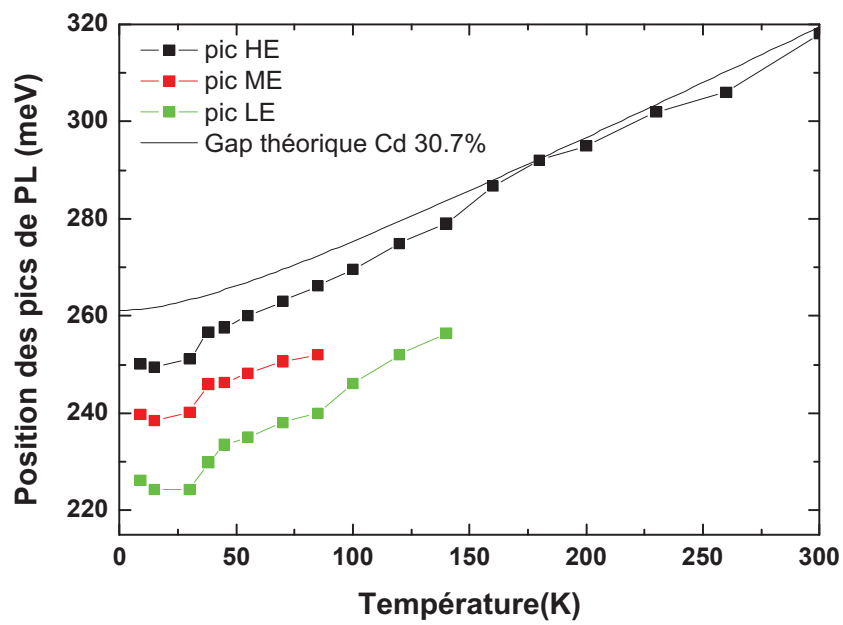


FIGURE 3.24 – Etude en température de la position des pics de PL mesurés sur l'échantillon de CdHgTe à 30% de Cd dopés As recuit  $p_{act}+$  recuit n

### 3.2.3 Corrélations avec les mesures électriques

#### 3.2.3.1 Mesures expérimentales

Afin d'identifier plus clairement les complexes liés à l'incorporation et l'activation de l'arsenic dans le matériau, des mesures d'effet Hall en température ont été effectuées sur l'échantillon 26881 recuit n et recuit  $p_{act}+$  recuit n.

Le tableau 3.5 ci-dessous présente les mesures d'effet Hall à 77K.

Echantillon	Dopage recuit n	Dopage recuit $p_{act}+$ recuit n
26881	$n = 4, 1.10^{16}$	$p = 1.10^{17}$

TABLE 3.5 – Mesures du dopage dans les couches étudiées

L'évolution de la concentration de porteurs en fonction de la température réciproque mesurée sur l'échantillon dopé As recuit n est présentée dans la figure 3.25, gauche.

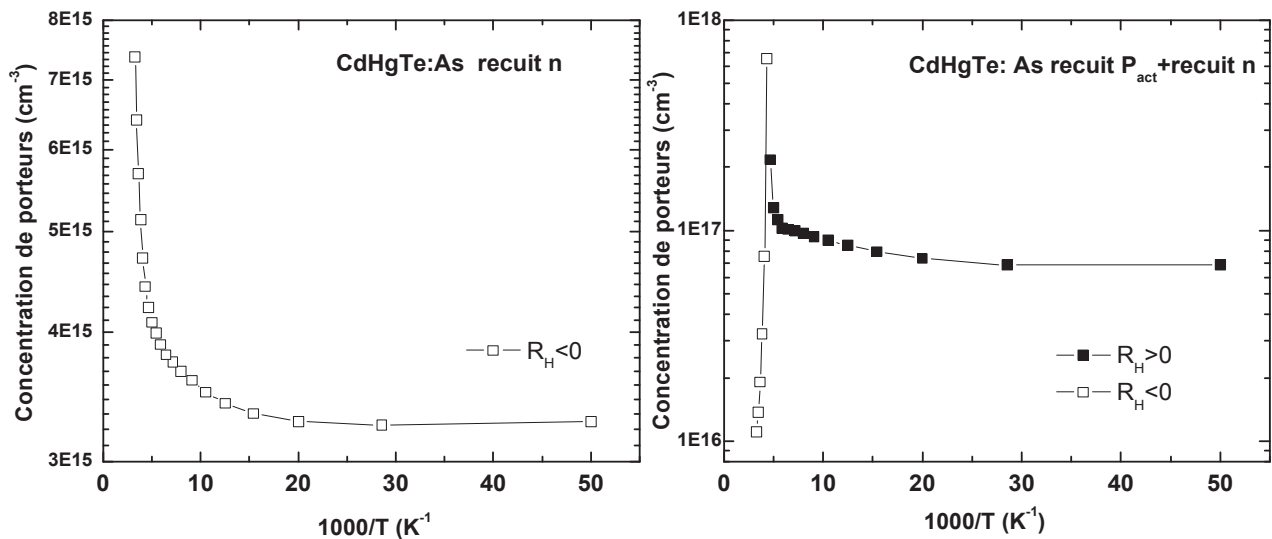


FIGURE 3.25 – Evolution en fonction de la température réciproque de la concentration en porteurs de l'échantillon de CdHgTe à 30% de Cd dopés As recuit n (gauche) et après recuit  $p_{act}+$  recuit n (droite)

On observe un coefficient de Hall  $R_H$  négatif sur toute la gamme de température étudiée, confirmant la nature électrique de type n des échantillons dopés As recuit n probablement liée à la présence du complexe chalcogénure donneur  $As_2Te_3$ .

De même, la mobilité mesurée sur cet échantillon dopé As recuit n est très élevée, autour de  $18000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (cf. figure 3.26) caractéristique des électrons. On constate que cette mobilité diminue avec la température. Ce phénomène a été étudié dans la littérature et attribué à plusieurs mécanismes de diffusion, tels que la diffusion des phonons polaires et non polaires optiques, la diffusion des phonons acoustiques, la diffusion des impuretés ionisées, et la diffusion due au désordre d'alliage [135]. Comme expliqué dans le chapitre 2, dans la partie traitant de la mobilité et des mécanismes de diffusion, les mécanismes de diffusion dominants dans les couches de CdHgTe dopées de type p sont principalement la diffusion due aux impuretés ionisées à basse température et la diffusion due aux phonons polaires



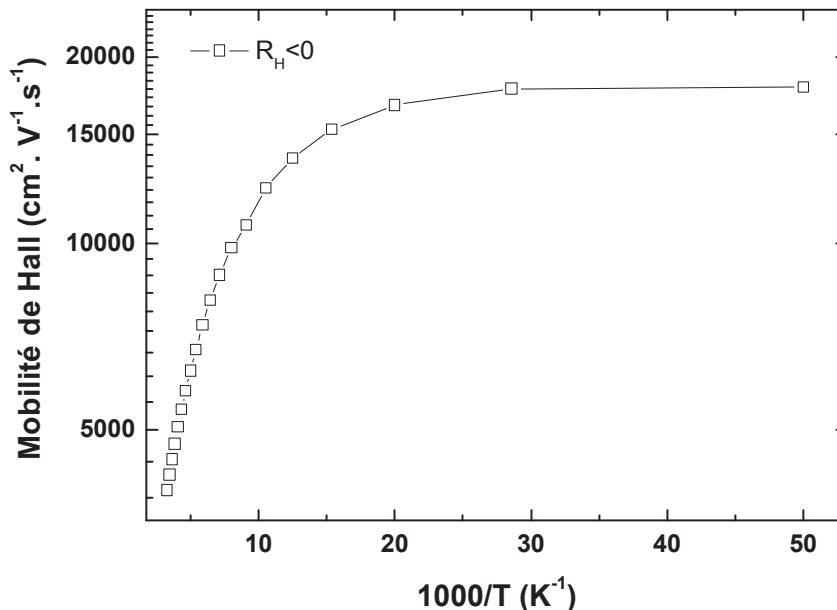


FIGURE 3.26 – Evolution en fonction de la température réciproque de la mobilité des porteurs sur l'échantillon à 30% de Cd dopés As recuit n

optiques vers les hautes températures. On peut observer que cette mobilité se met à diminuer lorsque la concentration en porteurs augmente à partir de 65 K ( $15\text{K}^{-1}$  sur le graphe), ce qui laisse penser que les collisions entre électrons dominent.

L'évolution de la concentration de porteurs en fonction de la température réciproque mesuré sur l'échantillon dopé As recuit  $p_{act}+$  recuit n (figure 3.25 droite) montre un comportement particulier, différent de celui de l'échantillon recuit n.

En effet, à basse température jusqu'à 35K ( $29\text{K}^{-1}$ ), on observe un palier, la concentration en porteurs mesurée n'évolue pas. On attribue ce palier soit à une conduction de surface due à des molécules adsorbées pendant le stockage à l'air de l'échantillon [114] soit à la couche de Te amorphe laissée en surface après l'attaque chimique  $\text{Br}_2/\text{méthanol}$  des échantillons [105]. Comme à basse température les charges dans le volume du semi-conducteur sont gelées, on observe la conduction due à des électrons à la surface comme dans les échantillons dopés à la lacune de mercure. Le dopage mesuré est de type p jusqu'à 215K ( $4.6\text{K}^{-1}$ ) d'après le signe positif du coefficient de Hall  $R_H$  (cf. figure 3.25 (droite)). Ensuite, la concentration en porteurs augmente petit à petit jusqu'à 185K ( $5.4\text{K}^{-1}$ ), température à laquelle la concentration en trous augmente très fortement correspondant à l'ionisation des niveaux accepteurs avec la température. Un maximum de  $6,5 \cdot 10^{17}$  trous  $\text{cm}^{-3}$  est atteint à 230K ( $4.3\text{K}^{-1}$ ). A partir de cette température, le coefficient de Hall devient négatif et le dopage mesuré correspond à un dopage de type n dominé par les électrons. On est au début du régime d'ionisation intrinsèque où les porteurs participant au dopage sont les électrons de la bande de valence activés thermiquement. On observe alors un comportement asymptotique à partir de 230K lorsque le dopage mesuré devient de type n correspondant au passage du coefficient de hall  $R_H$  positif à un coefficient de Hall nul avant d'être négatif. En effet, comme  $n = \frac{r}{R_H q}$  avec n la concentration en porteurs, r le facteur de Hall (supposé être égal à 1) et q la charge de l'électron [136], la concentration de porteurs devient infinie lorsque  $R_H = 0$

ce qui entraîne une droite asymptote à l'axe des ordonnées observée sur la courbe (figure 3.25, droite).

Les courbes de mobilité et de résistivité de l'échantillon dopé As recuit  $p_{act}+$  recuit n sont présentées dans la figure 3.27.

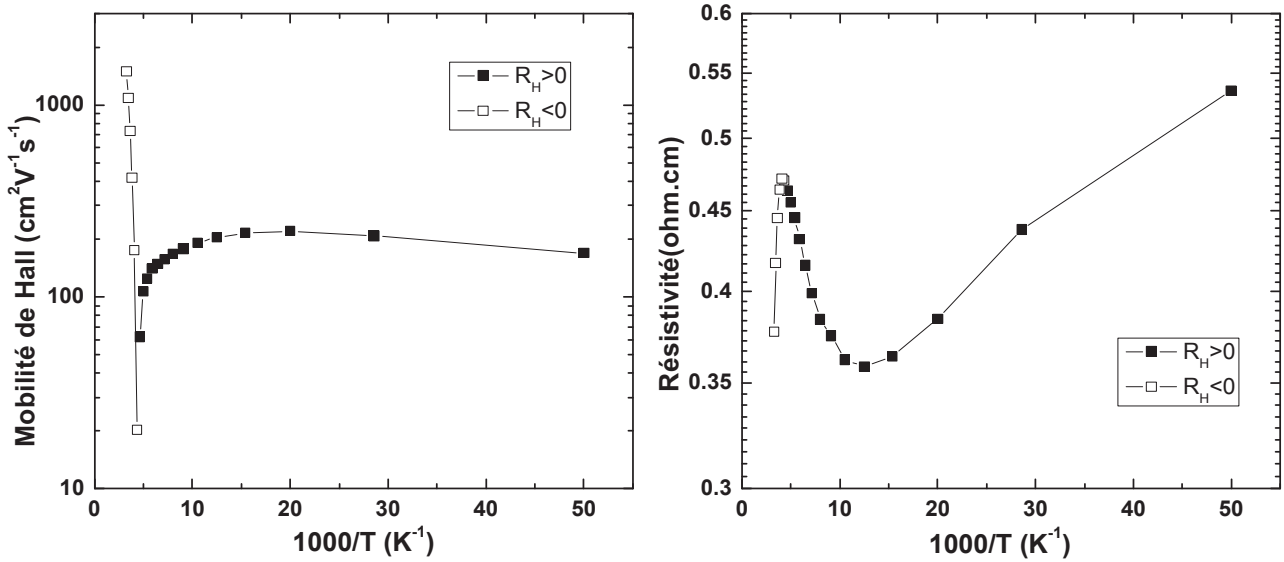


FIGURE 3.27 – Courbes de mobilité et de résistivité en température de l'échantillon dopé As recuit  $p_{act}+$  recuit n

En effet, à basse température jusqu'à 70K, la résistivité du matériau diminue puisque la résistivité  $\rho = \frac{1}{qn\mu}$  avec  $q$  la charge,  $n$  la densité de porteurs et  $\mu$  la mobilité, et la concentration des porteurs augmente. Puis la résistivité se met à augmenter fortement avec la chute de la mobilité.

On constate que cette mobilité chute en même temps que la concentration en porteurs augmente du fait des collisions dominantes entre électrons. A partir de 230K ( $4.3\text{K}^{-1}$ ), le matériau passe de type n. La mobilité des charges se met à augmenter drastiquement avec l'augmentation de la densité d'électrons libres et la résistivité diminue.

### 3.2.3.2 Modélisation des résultats expérimentaux

Nous avons cherché à modéliser la courbe de l'évolution des porteurs en fonction de la température réciproque mesurée sur l'échantillons recuit n ainsi que sur l'échantillon recuit  $p_{act}+$  recuit n afin de déterminer les énergies d'activation des complexes impliqués.

Dans le cas de l'échantillon recuit n, de type n, nous considérons l'équation de neutralité des charges avec un seul niveau donneur dans un matériau de type n :

$$n + N_A^{res} = N_D^+ = \frac{N_D}{1 + n/\phi_D} \quad (3.11)$$

avec  $\phi_D = gN'_c \exp(-E_d/kT)$ ,  $N'_c$  étant la densité d'états effective à 1K.

La modélisation de l'évolution de la concentration des porteurs avec la température par cette expression est présentée dans la figure 3.28. Nous avons cherché à modéliser les points à haute température entre 200K et 305K (entre  $5\text{K}^{-1}$  et  $3\text{K}^{-1}$  sur le graphe). En effet, à basse température, un canal de

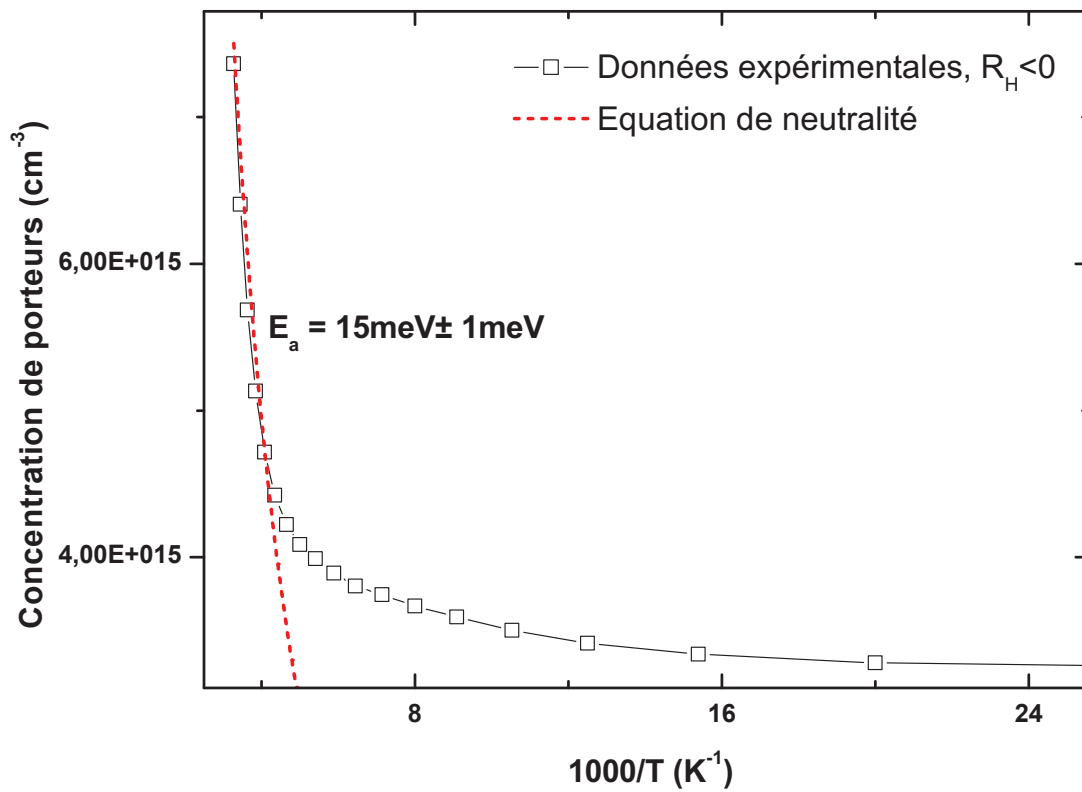


FIGURE 3.28 – Modélisation de l'évolution de la concentration en porteurs en fonction de la température sur l'échantillon dopé As recuit n.

conduction est observé et canule les mesures. De plus, au vu des faibles concentrations de porteurs mesurées, on se situe bien dans le régime d'ionisation des porteurs extrinsèques.

On constate que les mesures expérimentales sont bien ajustées par la modélisation dans la gamme de température considérée [ $3\text{K}^{-1}, 5\text{K}^{-1}$ ]. Les paramètres d'ajustement sont donnés dans le tableau 3.6.

$N_A^{res}$ (at.cm <sup>-3</sup> )	$N_D$ (at.cm <sup>-3</sup> )	$E_d$ (meV)	m
2.01E18	2.11E18	15	0.05

TABLE 3.6 – Paramètres d'ajustement de la modélisation des mesures de concentration de porteurs sur l'échantillon recuit n;  $N_A^{res}$  est la densité d'accepteurs résiduels,  $N_D$  la densité de donneurs ionisés,  $E_d$  l'énergie d'activation des niveaux donneurs et m la masse effective des électrons

La modélisation nous donne une énergie d'activation de  $15\text{meV} \pm 1\text{meV}$ , ce qui correspond à l'énergie d'ionisation que nous avons associée au complexe donneur  $\text{As}_2\text{Te}_3$  à partir des mesures de PL (cf. figure 3.22). Les densités de donneurs et d'accepteurs  $N_D$  et  $N_A^{res}$  sont similaires, de l'ordre de  $2 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$  ce qui est en adéquation avec la proportion des complexes  $\text{As}_2\text{Te}_3$  et  $\text{AsHg}_8$  mesurée par EXAFS sur l'échantillon dopé As recuit n.

Les mesures par effet Hall de l'échantillon recuit  $p_{act+}$  recuit n ont aussi été modélisées. Pour cela, nous avons considéré l'équation de neutralité dans le cas d'un matériau de type p, avec un niveau accepteur :

$$p + N_d^{res} = \frac{N_A}{1 + p/\phi_A} \quad (3.12)$$

$\phi_A = gN'_v \exp(-E_a/kT)$ ,  $N'_v$  étant la densité des états effective à 1K.

La modélisation est présentée dans la figure 3.29. On considère que la partie à basse température n'est pas ajustable par notre modèle en raison ici aussi d'un phénomène de conduction de surface dominant. Aussi la modélisation a été réalisée entre 160K et 305K (respectivement  $6K^{-1}$  et  $3K^{-1}$  sur le graphe).

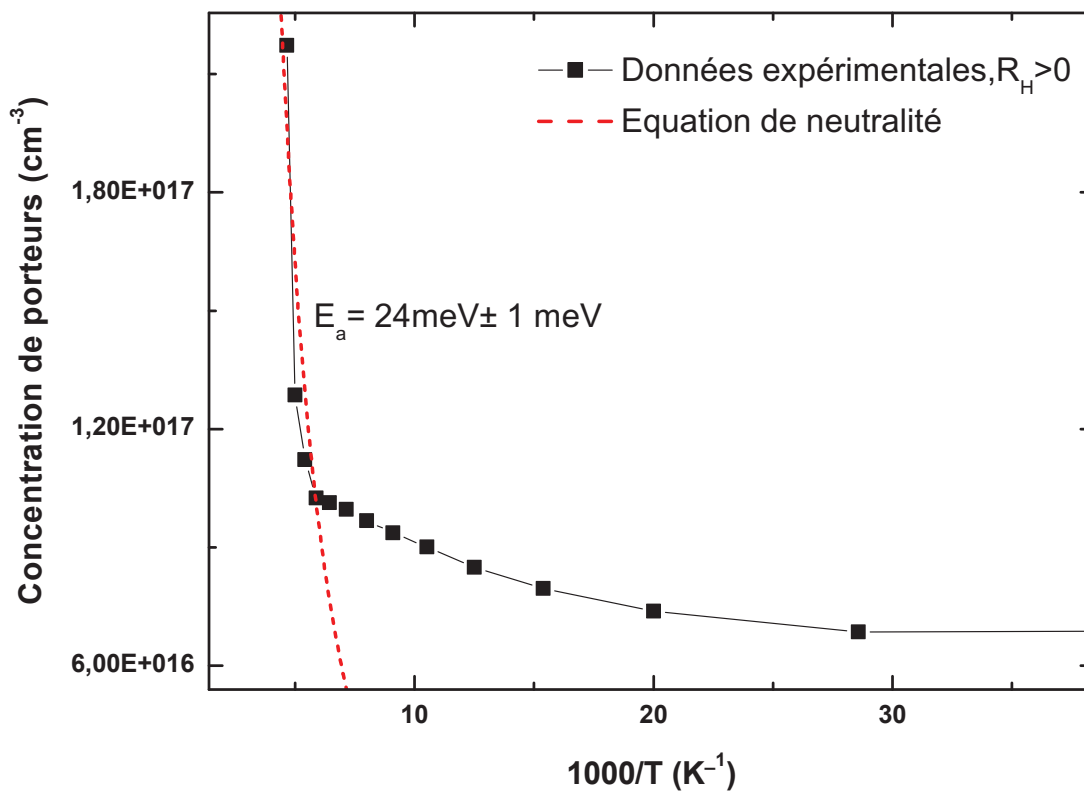


FIGURE 3.29 – Modélisation de l'évolution de la concentration en porteurs en fonction de la température sur l'échantillon recuit  $p_{act+}$  recuit n entre 160K et 305K où l'on considère que l'on est en régime d'ionisation des porteurs extrinsèques, non canulé par la conduction de surface.

Le tableau 3.7 présente les paramètres d'ajustement obtenus par la modélisation des données expérimentales avec l'équation de neutralité 3.12.

On constate qu'une énergie d'activation de  $24\text{meV} \pm 1\text{meV}$  est obtenue, ce qui correspond aux incertitudes près à l'énergie d'ionisation de  $26.6\text{meV}$  mesurée sur le spectre de PL de l'échantillon recuit  $p_{act+}$  recuit n et attribuée au complexe accepteur AsHg<sub>s</sub>. De plus, les paramètres d'ajustement nous renseignent sur la densité d'accepteurs présents. En effet, on mesure 2 fois plus de niveaux accepteurs que de niveaux donneurs. Cette proportion est en adéquation avec la proportion d'atomes d'arsenic

$N_D^{res}$ (at.cm <sup>-3</sup> )	$N_A$ (at.cm <sup>-3</sup> )	$E_a$ (meV)	m
2.5E18	6E18	24	0.1

TABLE 3.7 – Paramètres d’ajustement de la modélisation des mesures de concentration de porteurs sur l’échantillon recuit  $p_{act}+$  recuit n,  $N_D^{res}$  étant la densité de donneurs résiduels,  $N_A$  la densité d’accepteurs ionisés,  $E_a$  l’énergie d’activation des niveaux accepteurs et m la masse effective des trous

incorporés dans les 2 complexes après le recuit  $p_{act}+$  recuit n, mesurée par EXAFS : 67% des atomes se sont complexés pour former le complexe accepteur  $AsHg_8$  contre 33% d’atomes d’arsenic en site mercure, donneur  $AsHg$ .

En résumé, les mesures EXAFS disponibles ont permis l’identification des différents complexes liés à l’incorporation et à l’activation de l’arsenic. En partant de ces résultats et en corrélant les mesures optiques par PL avec les mesures électriques par effet Hall en température, nous avons pu identifier les énergies d’ionisation associées aux différents complexes arsenic que ce soit avant et après le recuit d’activation. Le changement de conductivité dû aux différents complexes arsenic est observé avec le changement de signe du coefficient de Hall : avant le recuit d’activation, les échantillons dopés As présentent un dopage de type n de part la présence du complexe chalcogénide  $As_2Te_3$  ; après le recuit d’activation suivi d’un recuit n,  $p_{act}+$  recuit n, le matériau présente un dopage de type p dû au renforcement du complexe accepteur amorphe  $AsHg_8$ . De même, à haute température, le matériau dopé et activé présente un coefficient de Hall négatif du fait du régime d’ionisation intrinsèque où les électrons de la bande de valence activés thermiquement participent à la conductivité. Enfin, les proportions des complexes d’arsenic mesurés par EXAFS sont confirmées par la modélisation des mesures d’effet Hall en utilisant l’équation de neutralité.

### 3.2.4 Désordre d’alliage dans le CdHgTe

Les spectres de PL des alliages tels que le CdHgTe sont communément ajustés par des fonctions gaussiennes décrivant la distribution aléatoire des atomes de type II dans le réseau cristallin correspondant à un désordre d’alliage. Or, la nature aléatoire de la distribution des atomes de type II parmi les différents sites du réseau cristallin entraîne l’apparition d’états de queues de bandes appelées queues d’Urbach (cf. figure 3.30).

En effet, on observe sur les courbes de l’évolution de la position des pics de PL en fonction de la température présentées dans la partie précédente (figures 3.16, 3.2, 3.23 et 3.24) une position énergétique du pic attribué à la recombinaison bande à bande plus basse que l’énergie théorique de la bande interdite. Cette différence d’énergie est due à la profondeur des états de queue dans la bande interdite. A basse température, les charges se localisent dans ces états de queue de bande et en se recombinant entre elles émettent des photons d’énergie inférieure à celle de la bande interdite théorique. De plus, l’effet de ces états localisés dans le gap sur l’absorption du CdHgTe a été observé dans la littérature [137, 138, 139]. Plus particulièrement, la région du spectre d’absorption se situant sous l’énergie du gap et correspondant à la queue d’Urbach a été étudiée [140, 141].

Nous avons ici cherché à modéliser nos spectres de PL en prenant en compte ces fluctuations de bande interdite. Pour cela, nous avons travaillé à partir du même échantillon étudié dans la partie précédente à savoir le 26881 dopé As. Tout d’abord, une modélisation de l’absorption a été réalisée puis l’émission de photoluminescence a été modélisée à partir de l’absorption en utilisant la loi de Kirchhoff généralisée [142].

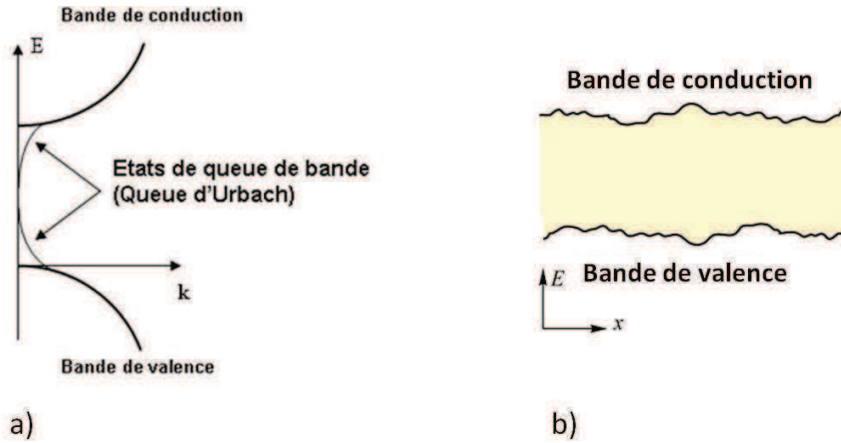


FIGURE 3.30 – a) Etats de queues de bande dans la bande interdite d'un alliage. b) Fluctuations spatiales des bords des bandes dues aux inhomogénéités d'alliage

Nous allons voir que la comparaison entre l'ajustement des spectres de PL par des fonctions gaussiennes et par un modèle théorique prenant en compte les états de la queue d'Urbach montre que les fonctions gaussiennes donnent les bons intervalles énergétiques entre les différentes contributions. Par contre, à basse température, les ajustements gaussiens donnent des énergies décalées vers les basses énergies dû à la localisation dans la queue d'Urbach. De plus, la comparaison entre des spectres d'absorption et de PL va nous permettre de comprendre et de bien modéliser les états de queue ainsi que l'effet des dopants sur l'absorption du matériau.

### 3.2.4.1 Modélisation des spectres d'absorption

Dans notre approche, nous repartirons des spectres d'absorption obtenus sur l'échantillon 26881 dopé As. On supposera ainsi dans le développement du modèle, un facteur d'absorption "local" qu'on appellera  $\alpha^{loc}$ . Sur des domaines suffisamment petits, la bande interdite "locale"  $E_g^{loc} = E_c^{loc} - E_v^{loc}$  est bien définie. On a ainsi une transition franche entre le facteur d'absorption  $\alpha^{loc}(E, E_g^{loc}) = 1$  pour les photons d'énergie  $E \geq E_g^{loc}$  et  $\alpha^{loc}(E, E_g^{loc}) = 0$  pour  $E < E_g^{loc}$ .

Rau et Werner [143] ont cherché à quantifier les fluctuations de bande interdite sur des couches minces de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> pour des cellules solaires à partir d'une approche statistique développée dans [143, 144]. Le modèle analytique consiste en une fonction de distribution gaussienne des bandes interdites "locales" autour d'une énergie de bande interdite moyenne  $\overline{E}_g$  avec une déviation standard  $\sigma_g$ . Cette distribution gaussienne sera modélisée par la fonction  $F_G(E_g^{loc})$  telle que :

$$F_G(E_g^{loc}) = \frac{1}{\sigma_g \sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-(E_g^{loc} - \overline{E}_g)^2}{2\sigma_g^2}\right) \quad (3.13)$$

On considère à présent une région A suffisamment grande qui englobe un nombre significatif de différentes bandes interdites "locales". On qualifiera cette région de "globale". Le facteur d'absorption global  $\alpha^{glob}$  est alors l'intégrale du spectre du facteur d'absorption local sur la surface A sondée.

$$\alpha^{glob}(E) = \frac{1}{A} \int_A \alpha^{loc}(E, (E_g^{loc})(x, y)) dx dy \quad (3.14)$$

Or la seule variable dans l'expression 3.14 qui dépend de x et y est  $E_g^{loc}$ . On peut donc remplacer l'intégrale surfacique par l'intégrale sur la fonction  $E_g^{loc}$  en pondérant le facteur d'absorption local  $\alpha^{loc}(E, (E_g^{loc}))$  par la probabilité d'avoir un gap  $E_g^{loc}$ , donnée par la fonction  $F_G(E_g^{loc})$ .

On obtient donc :

$$\begin{aligned}\alpha^{glob}(E, \overline{E}_g, \sigma_g) &= \int_{-\infty}^{+\infty} [\alpha^{loc}(E, E_g^{loc})] F_G(E_g^{loc}) dE_g^{loc} \\ &= \int_{-\infty}^E F_G(E_g^{loc}) dE_g^{loc}\end{aligned}\quad (3.15)$$

puisque  $\alpha^{loc}(E, (E_g^{loc}) = 1$  si  $E > E_g^{loc}$  et  $\alpha^{loc}(E, (E_g^{loc}) = 0$  si  $E < E_g^{loc}$ .

Puis, en effectuant le changement de variable suivant :  $\xi = \frac{E_g^{loc} - \overline{E}_g}{\sqrt{2}\sigma_g}$ , l'équation précédente 3.15 devient

$$\begin{aligned}\alpha^{glob}(E, \overline{E}_g, \sigma_g) &= \int_{\frac{\overline{E}_g - E}{\sqrt{2}\sigma_g}}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\xi^2} d\xi \\ &= \frac{1}{2} \text{erfc} \left( \frac{\overline{E}_g - E}{\sqrt{2}\sigma_g} \right)\end{aligned}\quad (3.16)$$

avec erfc la fonction erreur complémentaire qui est par définition  $\text{erfc}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi$ .

Nous constatons qu'il est impossible d'ajuster le spectre d'absorption avec l'expression 3.16 en ne prenant en compte qu'une seule énergie de coupure  $\overline{E}_g$ .

Le meilleur ajustement est obtenu en utilisant 3 énergies de coupure  $\overline{E}_{c1}$ ,  $\overline{E}_{c2}$  et  $\overline{E}_{c3}$  ce qui correspond à l'équation 3.17 .

$$\alpha^{glob}(E, \overline{E}_c, \sigma_g) = \sum_i A_i \frac{1}{2} \text{erfc} \left( \frac{\overline{E}_{ci} - E}{\sqrt{2}\sigma_{ci}} \right) \quad (3.17)$$

avec  $A_i$  des préfacteurs mathématiques interdépendants. Ceux-ci sont discutés plus loin.

La modélisation du spectre d'absorption de l'échantillon 26881 recuit p<sub>act</sub>+ recuit n à 9K par cette expression théorique est donnée dans la figure 3.31 ci dessous.

Les paramètres d'ajustement sont résumés dans le tableau 3.8 :

	1	2	3
$\overline{E}_{ci}$ (meV)	270	257	241
$A_i$ (meV)	0.14	0.06	0.8
$\sigma_{ci}$ (meV)	18	4	5

TABLE 3.8 – Paramètres d'ajustement de la modélisation du spectre d'absorption à 9K de l'échantillon CdHgTe à 30%de Cd recuit p<sub>act</sub>+ recuit n effectuée à partir de l'équation 3.17.

Le modèle utilisé donne comme paramètres d'ajustement 3 énergies moyennes de coupure  $\overline{E}_{c1}$ ,  $\overline{E}_{c2}$  et  $\overline{E}_{c3}$  respectivement 270meV, 257meV et 241meV avec des déviations standards  $\sigma_{ci}$  respectives de 18meV, 4meV et 5meV. On constate ainsi que la différence d'énergie entre chacune des 3 énergies d'absorption , en particulier l'écart  $\overline{E}_{c1} - \overline{E}_{c2} = 12\text{meV}$  et l'écart  $\overline{E}_{c1} - \overline{E}_{c3} = 27.6\text{meV}$  correspondent aux incertitudes près aux écarts d'énergie mesurés entre les 3 pics de PL précédemment ajustés par des contributions gaussiennes (respectivement 11.6meV et 26.6meV). Ceci nous laisse penser que nous retrouvons comme impuretés absorbantes sur le spectre d'absorption les complexes arsenics identifiés précédemment sur les spectres de PL. Ainsi, ces 3 énergies moyennes semblent correspondre respectivement à l'absorption due à la bande interdite du matériau, et aux 2 complexes arsenic As<sub>Hg</sub> et AsHg<sub>s</sub>.

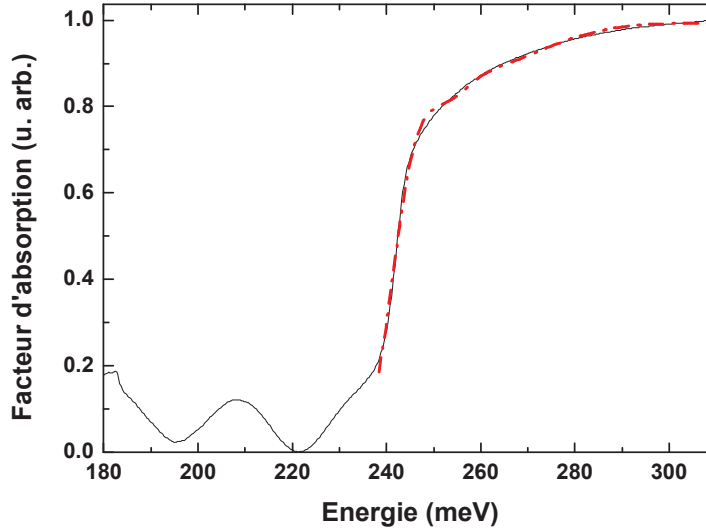


FIGURE 3.31 – Spectre d'absorption à 9K de l'échantillon CdHgTe à 30% de Cd recuit  $p_{act}$  + recuit n. La courbe en pointillé représente la modélisation effectuée à partir de l'équation 3.17 avec  $E_{c1}=270\text{meV}$ ,  $E_{c2}=257\text{meV}$  et  $E_{c3}=241\text{meV}$ .

Cependant, on note que ces énergies de coupure données par ce modèle (cf. figure 3.31) sont environ 20meV supérieures à celles correspondant à la position des gaussiennes des spectres de PL. Nous attribuons cette différence d'énergie à la localisation des charges dans la queue d'Urbach qui en se recombinant émettent à une énergie plus faible que les énergies de coupure. Ce phénomène sera expliqué plus en détail dans la partie suivante en modélisant théoriquement les spectres de PL.

Par contre, on peut noter que le préfacteur  $A_2$  n'est pas du même ordre de grandeur que  $A_1$  et  $A_3$  puisqu'il est 10 fois plus faible. Cette différence est dû au fait que ces préfacteurs mathématiques ne sont pas les coefficients d'absorption réels des différentes impuretés absorbantes.

Comme illustré dans la figure 3.32 dans un semi-conducteur où plusieurs niveaux d'impuretés coexistent, l'impureté de plus basse énergie (ici à 241meV) va absorber une quantité de lumière avec un coefficient d'absorption  $A_1$  (ici de 0.8). Or la quantité de lumière absorbée par la 2ème impureté à l'énergie 257meV dépend de la quantité de lumière non absorbée par la 1ère impureté à plus basse énergie. Ainsi, le coefficient  $A_2$  permettant de prendre en compte la 2ème impureté à 257meV dépend de  $A_1$  et de B, le coefficient d'absorption de la 2ème impureté. Le coefficient d'absorption réel dû à l'impureté à 257meV est donc ici  $B = \frac{A_2}{1-A_1} = 0.3$ . Puis, l'absorption due aux transitions bande à bande du matériau est forte due aux densités d'états importantes de la bande de conduction et bande de valence et son coefficient d'absorption réel C est tel que  $A_3 = C*(1-A_1-A_2)$ . Le coefficient d'absorption réel des transitions bande à bande du matériau est donc  $C = \frac{A_3}{1-A_1-A_2} = 1$ . Ainsi, C est important du fait de la densité des états importantes dans les bandes de valence et de conduction même si le coefficient  $A_3$  mesuré est faible.



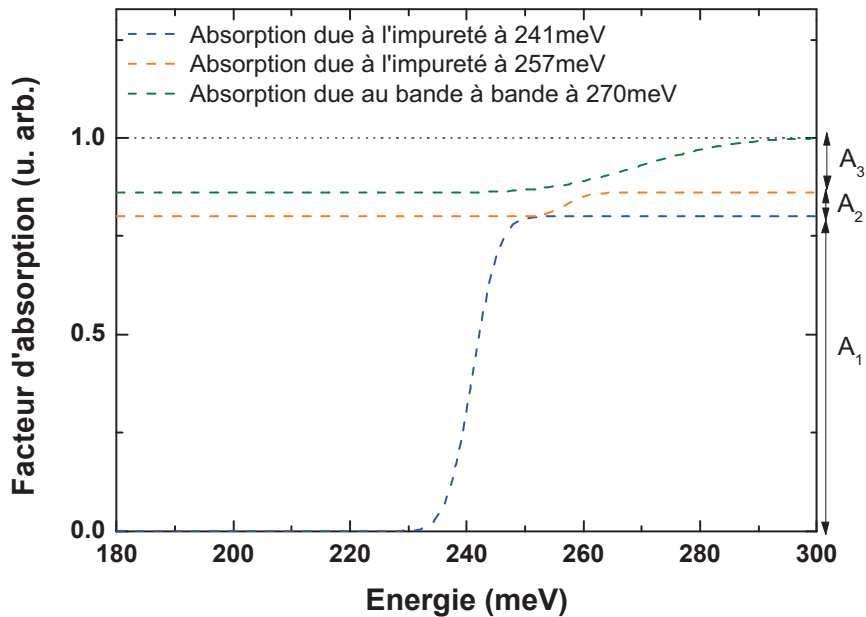


FIGURE 3.32 – Modélisation des 3 niveaux absorption dûs aux 2 niveaux d'impuretés et au bande à bande dans l'échantillon dopé As recuit  $p_{act}+$  recuit n.  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$  sont les préfacteurs interdépendants utilisés dans l'expression 3.17.

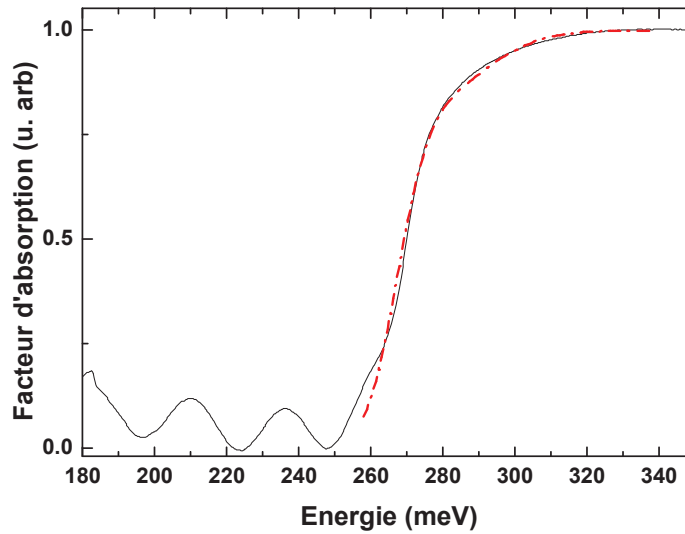
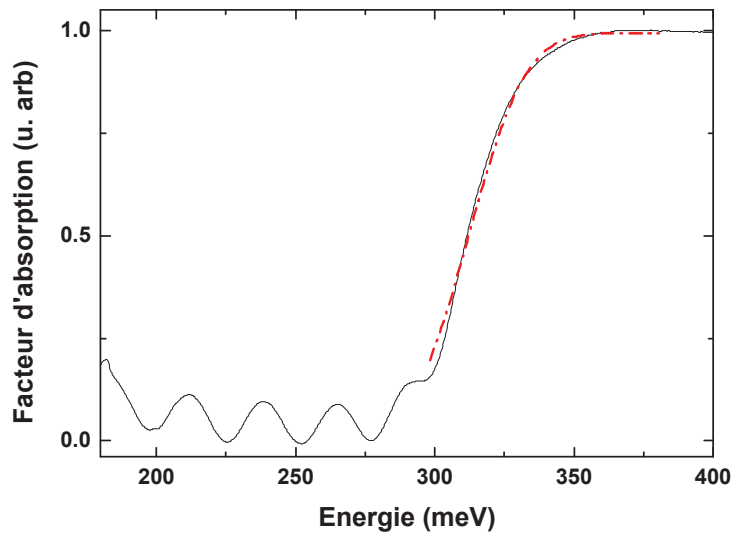
A plus haute température, à 120K, le spectre d'absorption (figure 3.33) est modélisable en ne prenant que 2 énergies moyennes (énergies de coupure) autour desquelles la lumière est absorbée : 287meV et 267meV.

Les paramètres d'ajustement sont résumés dans le tableau 3.9 :

	1	2
$E_{ci}$ (meV)	287	267
$A_i$ (meV)	0.2	0.8
$\sigma_{ci}$ (meV)	21	9.6

TABLE 3.9 – Paramètres d'ajustement de la modélisation du spectre d'absorption à 120K de l'échantillon CdHgTe à 30%de Cd recuit  $p_{act}+$ recuit n effectuée à partir de l'équation 3.17

L'écart en énergie les séparant correspond à l'écart entre le pic de PL du bande à bande et du complexe accepteur  $AsHg_8$  mesuré à 120K sur l'étude en température présentée dans la figure 3.24 . On a ainsi une corrélation directe entre les pics de PL et le spectre d'absorption où l'on observe sur chacun l'ionisation du niveau donneur  $AsHg$  à 120K et la mesure de deux énergies correspondant à la bande interdite du matériau et du complexe accepteur  $AsHg_8$ .

FIGURE 3.33 – Spectre d'absorption à 120K de l'échantillon CdHgTe à 30%de Cd recuit  $p_{act}+recuit\ n$ FIGURE 3.34 – Spectre d'absorption à 300K de l'échantillon CdHgTe à 30%de Cd recuit  $p_{act}+recuit\ n$ 

A température ambiante, le modèle ne donne qu'une seule énergie moyenne à laquelle la lumière est absorbée (figure 3.34) : 312meV correspondant au gap du matériau. En effet, avec l'énergie thermique, les charges se sont délocalisées des états de queue de bande et la recombinaison absorbante correspond à la transition bande à bande, les impuretés étant ionisées. Le paramètre  $A$  est de 0.5. La déviation standard  $\sigma_g$  a augmenté (ici à 23meV) avec la température. Ce phénomène s'explique par la diffusion des phonons longitudinaux à haute température qui favorisent l'élargissement des transitions sur les états non localisés comme la recombinaison bande à bande dans le cas présent.

La modélisation des spectres d'absorption de l'échantillon CdHgTe à 30%de Cd dopé As recuit n a aussi été réalisée (mais non présentée ici) et nous donne des énergies de coupure correspondant aux écarts entre les gaussiennes mesurées par PL sur l'échantillon recuit n.

### 3.2.4.2 Modélisation des spectres de photoluminescence

A présent, nous allons chercher à modéliser les spectres de PL en prenant en compte théoriquement le désordre d'alliage en partant de la modélisation des spectres d'absorption de la partie précédente. Nous savons que l'absorption et l'émission de la lumière dans un matériau semi-conducteur sont liées par la loi de Kirchhoff généralisée [142]. Aussi, dans notre cas où le matériau est inhomogène, cette relation est vraie lorsqu'on se place dans une région suffisamment petite où  $E_g^{loc}$  reste constante. On obtient donc, après la recombinaison des porteurs, un flux de photons émis  $\Phi_{PL}^{loc}$  par intervalle d'énergie  $dE$  lié au facteur d'absorption selon la relation suivante :

$$\Phi_{PL}^{loc}(E)dE = \frac{2\pi}{h^3c^2} \frac{\alpha^{loc}(E, E_g^{loc})E^2}{\exp\left(\frac{E-\mu^{loc}}{k_B T}\right) - 1} dE \quad (3.18)$$

où  $h$  est la constante de Planck,  $c$  la célérité de la lumière,  $k_B$  la constante de Boltzmann, et  $\mu^{loc} = E_{Fn}^{loc} - E_{Fp}^{loc}$  le potentiel chimique local correspondant à la différence d'énergie entre les quasi niveaux de Fermi locaux  $E_{Fn}^{loc}$  et  $E_{Fp}^{loc}$  des électrons et des trous respectivement, suite à l'excitation du semi-conducteur avec le laser.

Le flux global  $\Phi_{PL}^{glob}$  par intervalle d'énergie est donc obtenu comme précédemment dans le cas de l'absorption en prenant l'intégrale sur la surface sondée du flux local calculé dans l'équation 3.18 .

$$\Phi_{PL}^{glob}(E)dE = \frac{2\pi}{h^3c^2} dE \frac{1}{A} \int_A \alpha^{loc}(E, (E_g^{loc})(x, y)) E^2 \exp\left(-\frac{E - \mu^{loc}(x, y)}{k_B T}\right) dx dy \quad (3.19)$$

Or  $E_g^{loc}$  est une variable indépendante et le potentiel chimique local  $\mu^{loc}$  est constant à l'équilibre , on peut donc réduire l'équation 3.19 où l'intégrale est sur la surface A à l'intégrale sur  $E_g^{loc}$  et on obtient un flux global de photons émis tel que :

$$\begin{aligned} \Phi_{PL}^{glob}(E)dE &= \frac{2\pi}{h^3c^2} dE \int_{-\infty}^E F_G(E_g^{loc}) E^2 \exp\left(-\frac{E - \mu}{k_B T}\right) dE_g^{loc} \\ &= \frac{\pi}{h^3c^2} \operatorname{erfc}\left(\frac{\overline{E_g} - E}{\sqrt{2}\sigma_g}\right) E^2 \exp\left(-\frac{E - \mu}{k_B T}\right) dE \end{aligned} \quad (3.20)$$

Or, les spectres de PL ne peuvent pas être ajustés avec 1 seule énergie d'émission.

Le meilleur ajustement est obtenu en utilisant l'expression 3.21 avec 3 énergies d'émission et les différents paramètres d'ajustement présentés dans le tableau 3.10.

$$\Phi_{PL}^{glob}(E)dE = \sum_i \beta_i \frac{\pi}{h^3c^2} \operatorname{erfc}\left(\frac{\overline{E_{g_i}} - E}{\sqrt{2}\sigma_{g_i}}\right) E^2 \exp\left(-\frac{E - \mu}{k_B T}\right) dE \quad (3.21)$$

Pour faciliter la modélisation, on pose  $\gamma_i = \beta_i \frac{\pi}{h^3c^2}$ .

Cette expression nous permet d'ajuster le spectre de PL à 10K de l'échantillon dopé As recuit  $p_{act}$  + recuit n comme illustré dans la figure 3.35.

Le modèle nous donne en paramètres d'ajustement 3 énergies moyennes d'émission : 268meV, 256.4meV et 241.4meV avec des des déviations standards  $\sigma$  respectives de 9.7meV, 9.3meV et 9.3meV.

	1	2	3
$E_{g_i}$ (meV)	268	256.4	241.4
$\gamma_i$ (meV)	0.001	$4.9 \cdot 10^{-6}$	$4.9 \cdot 10^{-10}$
$\sigma_i$ (meV)	9.6	9.3	9.3

TABLE 3.10 – Paramètres d'ajustement de la modélisation du spectre de PL à 10K de l'échantillon CdHgTe à 30%de Cd recuit  $p_{act}$ +recuit n effectuée à partir de l'équation 3.21

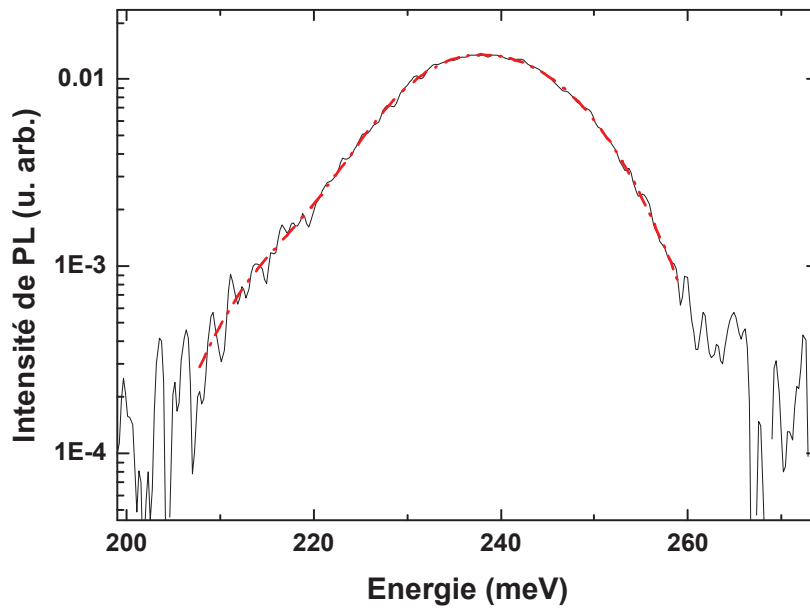


FIGURE 3.35 – Modélisation du spectre de PL à 10K de l'échantillon dopé As recuit  $p_{act}$  + recuit n

Ces 3 énergies correspondent à celles trouvées par la modélisation du spectre d'absorption et sont aussi à 20meV plus élevées que les énergies des pics de PL ajustés par des gaussiennes pures dans le spectre de PL de la figure 3.22 . Ces 20meV correspondent à la localisation des charges dans les queues d'Urbach à basse température qui décale l'émission vers les basses énergies.

En ce qui concerne les préfacteurs mathématiques  $\gamma_i$  intervenant dans la modélisation de l'émission, même s'ils ne sont pas du même ordre de grandeur, il est nécessaire de tous les prendre en compte comme le montre la figure 3.36 où lorsqu'on fixe  $\gamma_3$  à 0, le spectre de PL n'est plus ajusté.

A 120K (figure 3.37(a)), seulement 2 énergies sont nécessaires pour modéliser le spectre : 289meV et 269meV avec des déviations sigma respectives de 24meV et 9meV (cf. tableau 3.11).

Ces 2 énergies sont identiques (à  $\pm 2meV$ ) à celles obtenues par la modélisation du spectre d'absorption à la même température (cf. figure 3.33). De plus, l'écart en énergie de ces 2 contributions correspond à l'écart qui sépare le pic attribué au complexe  $AsHg_8$  et la recombinaison bande à bande à 120K sur les spectres de PL ajustés par des gaussiennes, comme le montre la position des pics de PL tracés sur la figure 3.22. Les valeurs de déviations standards sigma différentes entre la contribution à 289meV ( $\sigma = 24$ ) attribuée à la transition bande à bande et la contribution à 269meV attribuée à la transition sur le niveau accepteur  $AsHg_8$  ( $\sigma = 9meV$ ) est logique : le niveau localisé sur le complexe est moins

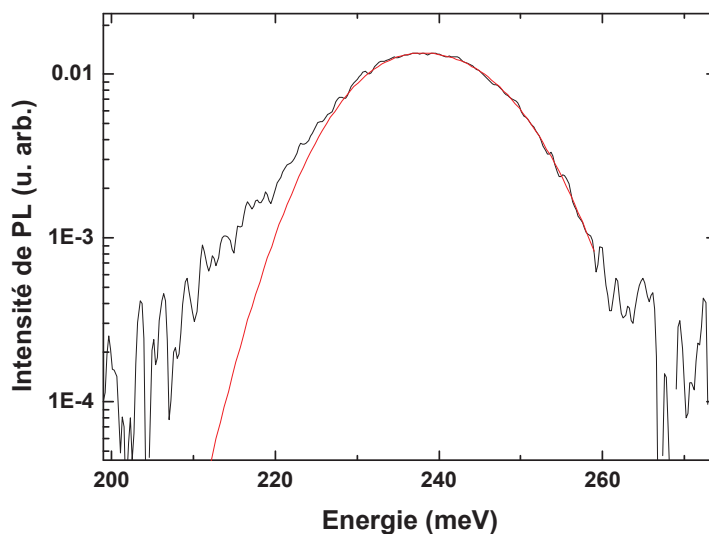


FIGURE 3.36 – Modélisation du spectre de PL à 10K de l'échantillon dopé As recuit  $p_{act}$  + recuit n en fixant  $\gamma_3$  à 0.

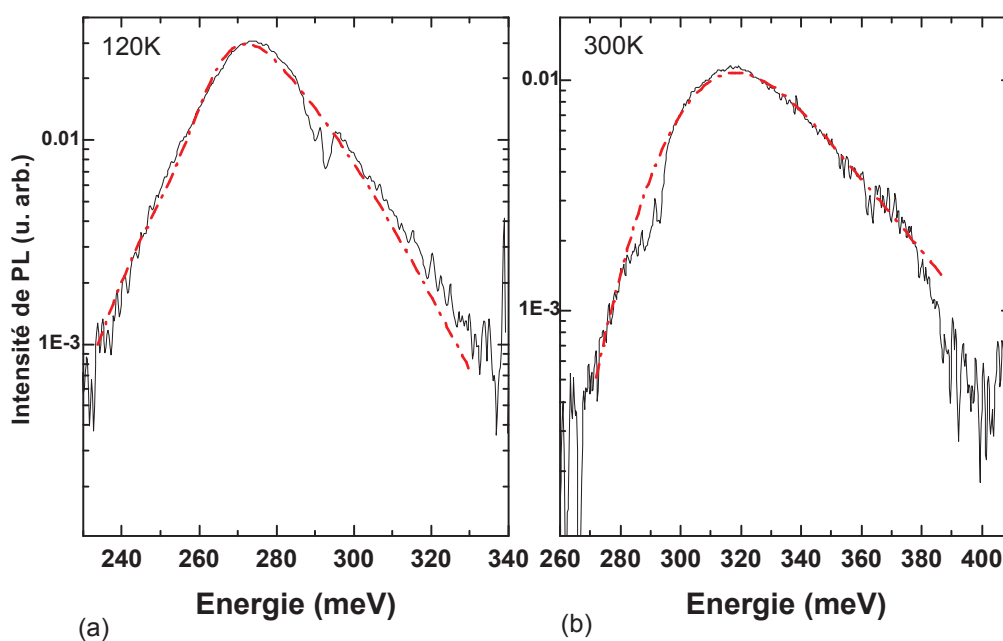


FIGURE 3.37 – Modélisation des spectres de PL à 120K (a) et 300K (b) pour l'échantillon dopé As recuit  $p_{act}$  + recuit n.

sensible à la diffusion des phonons LO que la recombinaison bande à bande. Aussi, en augmentant la température, la déviation sigma associée à la recombinaison des charges sur le niveau localisé à 269meV

	1	2
$E_{g_i}$ (meV)	289	269
$A_i$ (meV)	$1.4 \cdot 10^{-7}$	$5.2 \cdot 10^{-8}$
$\sigma_i$ (meV)	24	9

TABLE 3.11 – Paramètres d'ajustement de la modélisation du spectre de PL à 120K de l'échantillon CdHgTe à 30%de Cd recuit  $p_{act}$  + recuit n effectuée à partir de l'équation 3.21

n'augmente pas contrairement à la transition bande à bande à 289meV.

Enfin, la modélisation du spectre de PL à 300K (figure 3.37(b)) ne prend comme paramètre d'ajustement qu'une seule énergie moyenne 312meV qui correspond bien à la bande interdite de l'échantillon avec une déviation standard  $\sigma$  d'environ 23meV.

La figure 3.38 illustre la différence des transitions observées par PL et par absorption.

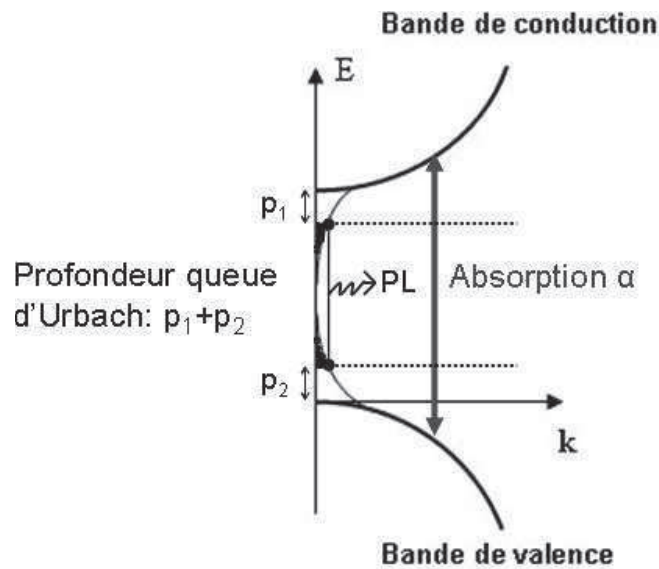


FIGURE 3.38 – Schématisation de l'absorption et de la PL dans un matériau semi-conducteur.

En effet, l'absorption d'un matériau dépend d'un gap local lié aux densité d'états des électrons et des trous respectivement dans la bande de conduction et la bande de valence. Plus précisément en absorption, la longueur d'onde (ou énergie) de coupure ne dépend pas du désordre d'alliage du matériau (comme on peut le voir dans la figure 3.39(a)), par contre le spectre d'absorption est élargi. De plus, on voit des longueurs d'onde de coupure supplémentaires dues aux niveaux d'impuretés présents dans la bande interdite du matériau qui absorbent. Ces longueurs d'onde (ou énergies) de coupure correspondent à des pics d'émission en PL décalés de 20meV vers les basses énergies du fait de la localisation dans la queue d'Urbach. Effectivement, l'émission des photons implique des recombinaisons radiatives de paires électrons-trous. Or les électrons de la bande de conduction se recombinaisonneront avec les trous de la bande de valence situés respectivement sur les niveaux de plus basse énergie, c'est-à-dire dans les queues de bande situées dans la bande interdite. Le décalage d'émission par comparaison entre les ajustements gaussiens et les énergies prises en compte dans notre modèle est d'environ 20meV dans les échantillons de CdHgTe dopés As avec une composition de 30% de Cd.

La figure 3.39 présente la comparaison des modélisations des spectres d'absorption et des spectres

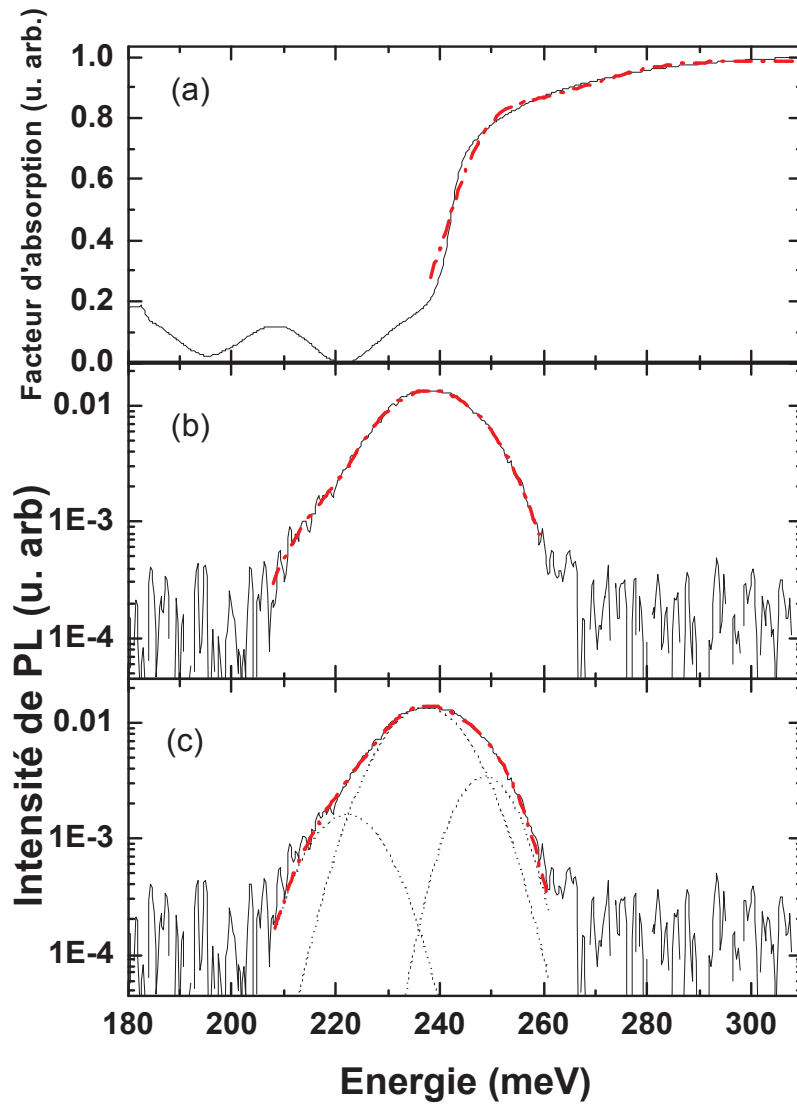


FIGURE 3.39 – Comparaison des modélisations des spectres d’absorption et de PL à 10K de l’échantillon dopé As à 30% de Cd recuit  $p_{act}$  + recuit n. (a) Modélisation du spectre d’absorption prenant en compte 3 énergies de coupure  $E_1$ ,  $E_2$  et  $E_3$ . Plus le désordre d’alliage est important, plus le spectre d’absorption est élargi. (b) Ajustement du spectre de PL avec notre modèle prenant en compte 3 énergies d’émission  $E_1$ ,  $E_2$  et  $E_3$  identiques à celles utilisées dans la modélisation du spectre d’absorption (a). Le spectre de PL est décalé vers les basses énergies. (c) Ajustement du spectre de PL avec 3 gaussiennes décalées de 20meV vers les basses énergies par rapport aux énergies  $E_1$ ,  $E_2$  et  $E_3$  prises en compte dans la modélisation des spectres (a) et (b).

de PL à 10K.

Plus précisément, la figure 3.39(a) présente la modélisation du spectre d’absorption prenant en

compte 3 énergies de coupure  $E_1$ ,  $E_2$  et  $E_3$ . La figure 3.39(b) illustre l'ajustement du spectre de PL avec notre modèle prenant en compte 3 énergies d'émission  $E_1$ ,  $E_2$  et  $E_3$  identiques aux énergies de coupure prises en compte dans la modélisation du spectre d'absorption présentée dans (a). Le spectre de PL est par contre décalé vers les basses énergies par rapport à l'énergie de coupure de plus basse énergie du spectre d'absorption. Enfin, la figure 3.39(c) montre l'ajustement du spectre de PL avec 3 gaussiennes dont leurs centres respectifs sont décalés de 20meV vers les basses énergies par rapport aux énergies  $E_1$ ,  $E_2$  et  $E_3$  prises en compte dans la modélisation des spectres (a) et (b). Néanmoins, les écarts d'énergie entre les 3 énergies sont identiques à ceux mesurés dans les spectres (a) et (b).

On constate ainsi que le spectre de PL est ajusté autant par notre modèle que par des contributions gaussiennes simples. Ceci nous montre que l'ajustement des spectres de PL par des fonctions gaussiennes comme nous le faisons dans toutes nos études de spectres de PL (et communément publié dans la littérature) permettent de trouver les bons écarts entre les pics d'émission et donc les bonnes énergies d'ionisation. Seule la position des pics d'émission est affectée par le désordre d'alliage, les charges se recombinant dans la queue d'Urbach entraînant des pics d'émission à plus basse énergie. Enfin, comme précisé précédemment, on constate qu'en absorption (figure 3.39(a)), la longueur d'onde de coupure du matériau ne dépend pas du désordre d'alliage du matériau. Le spectre d'absorption est par contre d'autant plus élargi que les fluctuations d'alliage sont importantes (celles-ci intervenant dans la déviation standard  $\sigma$  du modèle).

### 3.3 Conclusion du chapitre

L'étude du dopage intrinsèque du CdHgTe par la lacune de mercure réalisée dans la première partie de ce chapitre a permis de démontrer la propriété de "U-négativité" de la lacune de mercure dans le CdHgTe pour certaines composition de Cd, en corrélant des mesures optiques par photoluminescence et électriques par effet Hall en température. Les niveaux accepteurs de la lacune de mercure dans le gap sont inversés du fait de la domination de l'effet Jahn-Teller sur la répulsion coulombienne. C'est pourquoi nous avons observé le niveau neutre  $V^0$  de la lacune de mercure à une énergie d'ionisation supérieure à celle du niveau ionisé  $V^-$ . Ainsi, ce niveau  $V^-$  ne peut pas être observé par effet Hall en température. Cette U-négativité est vaincue lorsque le matériau CdHgTe est plus riche en cadmium. Dans ce cas, la diminution de sa constante diélectrique engendre une augmentation de la force de répulsion coulombienne qui domine alors sur l'effet Jahn-Teller. Le niveau accepteur ionisé  $V^-$  de la lacune de mercure est alors à une énergie supérieure à celle du niveau neutre. Des études par résonance paramagnétique électronique (RPE) sont envisagées pour étudier les états de spin chargés, et ainsi pouvoir montrer que pour certaines compositions de Cd, on passe du niveau neutre  $V^0$  de la lacune de Hg au niveau doublement ionisé  $V^{--}$ .

L'étude du dopage extrinsèque du CdHgTe par incorporation d'arsenic a été réalisée en corrélant des mesures optiques par PL avec des mesures d'absorption de rayons X(EXAFS). Le scénario d'incorporation de l'arsenic avancé grâce aux mesures EXAFS soutient que l'arsenic est incorporé dans le réseau cristallin en formant en proportion équivalente un complexe accepteur  $AsHg_8$  et un complexe chalcogénure donneur de type  $As_2Te_3$ . Après le recuit d'activation à haute température suivi du recuit  $n_{pact} +$  recuit  $n$ , le complexe chalcogénure  $As_2Te_3$  est dissocié par l'énergie thermique. On a alors environ la moitié de cet arsenic dissocié qui se complexe avec du mercure pour renforcer le complexe accepteur  $AsHg_8$  et l'autre moitié qui est substituée dans un site Hg du réseau cristallin  $As_{Hg}$  jouant le rôle d'un donneur. Ces complexes ont été mesurés optiquement par PL : le complexe donneur  $As_2Te_3$  est situé 15.2meV en dessous de la bande de conduction, l'As en site Hg ( $As_{Hg}$ ) est moins profond, à 11.6meV de la bande de conduction, et le complexe accepteur  $AsHg_8$  renforcé après le recuit d'activation qui est responsable du dopage de type p est lui à 26.6meV de la bande de valence. La modélisation des



mesures de concentration des porteurs par effet Hall en température en utilisant l'équation de neutralité des charges nous donne la même énergie d'activation associée complexe donneur  $\text{As}_2\text{Te}_3$  avant le recuit d'activation que celle mesurée par PL. De même pour l'énergie d'activation du complexe accepteur après le recuit d'activation qui corrobore l'énergie d'ionisation mesurée sur le spectre de PL de l'échantillon recuit  $p_{act} + \text{recuit } n$ . Enfin, les densités de donneurs et d'accepteurs obtenues par la modélisation des mesures électriques sont en accord avec les mesures EXAFS.

Par ailleurs, la problématique du désordre d'alliage dans le CdHgTe a été étudiée dans ce chapitre et modélisée. Le modèle développé dans cette partie nous a permis d'ajuster étroitement les spectres de PL et d'absorption et de prendre en compte intrinsèquement le désordre d'alliage du matériau, donnant les valeurs théoriques des positions à laquelle se trouvent les dopants et l'émission bande à bande. La comparaison des spectres de PL ajustés par notre modèle avec ceux ajustés par des contributions gaussiennes montrent que les ajustements gaussiens permettent de trouver les bons écarts entre les pics d'émission et donc les bonnes énergies d'ionisation. On justifie ainsi l'utilisation largement répandue de fonctions gaussiennes pour ajuster les spectres de PL comme on peut le voir dans la littérature. Un écart en énergie de 20meV dû à la localisation dans la queue d'Urbach est mesuré par comparaison entre les ajustements gaussiens et les énergies prises en compte dans notre modèle dans des échantillons de CdHgTe dopés As avec une composition de 30% de Cd. Enfin, nous avons observé que la longueur d'onde de coupure du matériau ne dépend pas du désordre d'alliage du matériau dans le cas de l'absorption. Par contre, plus les fluctuations d'alliage sont importantes, plus le spectre d'absorption est élargi.

## Chapitre 4

# Substrats de CdZnTe, dopants et impuretés

Le CdZnTe est le substrat de référence pour l'épitaxie du CdHgTe dans les détecteurs infrarouge refroidis. La performance des détecteurs dépend étroitement de la qualité de ce substrat. En outre, ce dernier se doit d'être parfaitement transparent au rayonnement infrarouge afin de permettre l'illumination en face arrière du système de détection à base de CdHgTe/CdZnTe. Il faut donc limiter dans la couche de CdZnTe la concentration en impuretés, en défauts structuraux et la densité de dislocations. Cependant, certains lingots ayant subi une croissance avec des paramètres bien définis ont présenté une zone absorbante au rayonnement infrarouge. Ces zones sont essentiellement situées au coeur du lingot.

Aussi, nous avons choisi d'une part d'étudier différents échantillons de CdZnTe selon leurs paramètres de croissance en comparant l'évolution de leurs spectres de PL associés. Et d'autre part, nous avons cherché à comprendre l'origine des zones absorbantes à l'infrarouge en comparant les spectres de PL d'un échantillon issu d'une zone absorbante avec celui d'un échantillon provenant d'une zone non absorbante, du même lingot. Tous ces spectres de PL ont aussi été comparés au spectre de PL d'un échantillon de référence vendu dans le commerce qui présente la meilleure qualité cristalline du marché, sans zone absorbante.

Dans ce chapitre, nous décrirons dans un premier temps le spectre de PL d'un échantillon de CdZnTe commercial pris comme référence. Puis, nous étudierons l'influence des paramètres de croissance (type de four de croissance) sur les spectres de PL. Enfin, une troisième partie présentera l'étude de PL sur la zone absorbante au rayonnement infrarouge.

### 4.1 Description du spectre de PL de l'échantillon de CdZnTe de référence

Pour commencer notre analyse, nous avons étudié le spectre de PL d'un substrat de CdZnTe commercial. Celui-ci est reconnu mondialement pour son excellente qualité cristalline et sa pureté. C'est pourquoi nous le considérerons dans la suite comme l'échantillon de référence. Son spectre de PL a été obtenu avec une puissance d'excitation de  $0,2\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$  et est présenté dans la figure 4.1.

Comme défini précédemment dans le chapitre 2, pour l'analyse des spectres de PL de CdZnTe, nous appellerons le bord de bande la partie haute énergie du spectre ( $E > 1.57\text{eV}$ ) associée aux recombinaisons de type excitoniques. A moyenne énergie, entre  $1.48\text{eV}$  et  $1.57\text{eV}$ , nous parlerons de zones de DAP et à basse énergie ( $E < 1.48\text{eV}$ ) nous parlerons de bande de défauts profonds ou de bande profonde.

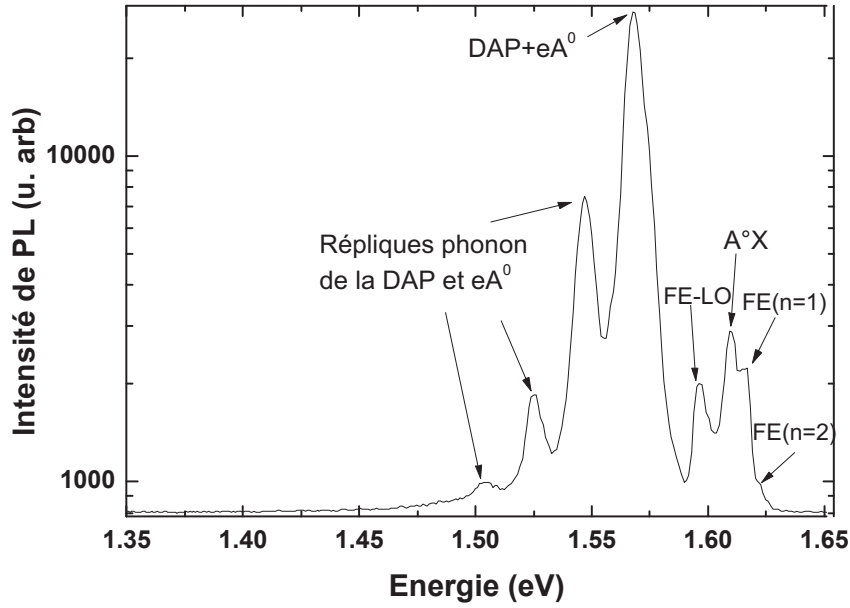


FIGURE 4.1 – Spectre de PL de l'échantillon référence à 10K

#### 4.1.1 Etude du bord de bande

D'après le spectre de PL de l'échantillon de référence obtenu, le bord de bande (1.58-1.65eV) est relativement intense et est constitué de différentes recombinaisons excitoniques et de leurs répliques phonon. Le pic à 1.6169 eV est attribué à l'exciton libre dans son état fondamental FE( $n=1$ ), et à 1.6227eV, on observe un 2ème pic correspondant à son 1er état excité FE( $n=2$ ). L'observation de la transition associée à l'exciton libre dans son état excité démontre l'excellente qualité cristalline de cet échantillon.

D'après le modèle hydrogénoïde présenté dans le chapitre 2, l'écart en énergie entre la position du pic associé à la recombinaison de l'exciton libre excité et le pic associé à son état fondamental nous permet de calculer l'énergie de liaison  $E_x$  de l'exciton libre avec  $FE(n=2) - FE(n=1) = 3\frac{E_x}{4}$ .

On trouve ainsi une énergie de liaison de l'exciton d'environ  $8\text{meV} \pm 2\text{meV}$ . Or l'énergie de la bande interdite du matériau est la somme de l'énergie de recombinaison de l'exciton libre dans son état fondamental FE( $n=1$ ) et de son énergie de liaison  $E_x$ . On trouve ainsi  $E_{gap} = 1.6249\text{eV} \pm 3\text{meV}$ .

A partir de l'énergie de gap, on peut calculer la composition en zinc de l'échantillon. Différentes expressions reliant l'énergie de bande interdite avec la composition en zinc sont présentes dans la littérature [145, 146, 147, 148]. Comme précisé dans le chapitre 1, dans le cas de la technologie des détecteurs infrarouge, la composition en zinc de l'alliage de  $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$  doit être proche de 4% afin d'avoir l'accord de paramètre de maille entre le substrat de  $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$  et la couche de  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  épitaxiée pour une composition  $y$  de Cd entre 20% et 30%. La formule de type linéaire (cf. équation 4.1) développée par Tobin et al [149] est vérifiée pour des compositions de zinc comprises entre 3% et 6%, c'est pourquoi

nous avons choisi de l'utiliser.

$$E_g(4.2K) = 1.6058 + 0.546x(\text{eV})(0.03 < x < 0.06) \quad (4.1)$$

La composition en Zn est donc théoriquement de  $3.5\% \pm 0.5\%$ . Cet écart par rapport aux 4% théoriques pourrait être dû aux différentes incertitudes de mesure ( $\Delta E_x = 2\text{meV}, \Delta E_g = 3\text{meV}$ , d'où  $\Delta x = \Delta E_g / 0.546 = 0.5\%$ ). Mais il faut aussi prendre en compte la position de l'échantillon dans le lingot. En effet, l'uniformité du zinc tout au long de la croissance est difficile à contrôler. Le coefficient de ségrégation de zinc étant supérieur à 1 [150], la fraction molaire de zinc dans la phase solide est supérieure à celle dans la phase liquide. Les premières couches du lingot sont donc plus riches en zinc que celles à la fin de la croissance. Notons que la position de cette couche commerciale dans le lingot dont elle provient nous est malheureusement inconnue.

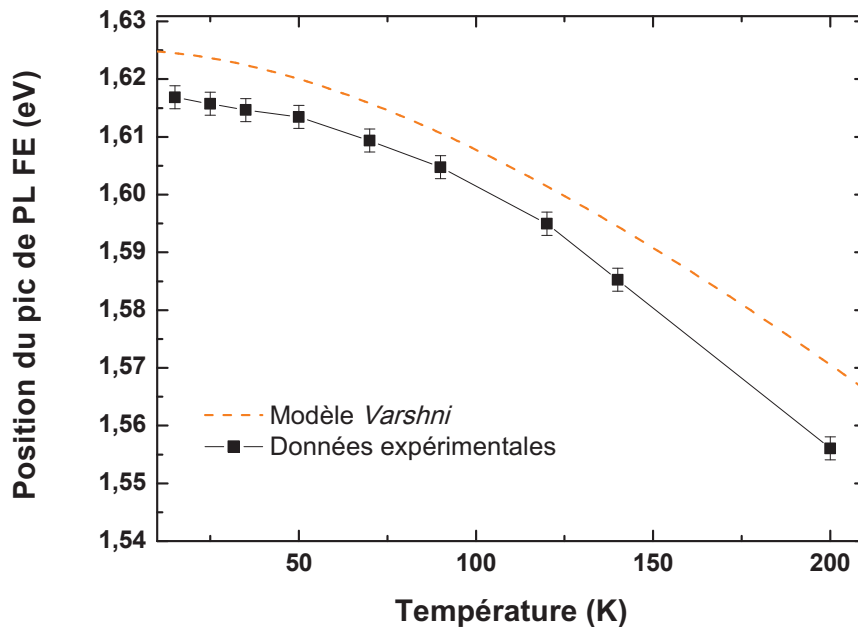


FIGURE 4.2 – Evolution en température de la position du pic associé à l'exciton libre FE

L'étude en température de la position du pic de PL associé à l'exciton libre est donnée dans la figure 4.2 ; la formule de Varshni [6] donne une approximation du gap en fonction de la température T

$$E_g(T) = E_0 - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (4.2)$$

avec  $E_0 = 1.625\text{eV}$  et  $\alpha = 6.48(10^{-4}\text{eV/K})$  et  $\beta = 276\text{K}$  appelés les paramètres de Varshni .

On observe que la position du pic de PL associé à la recombinaison excitonique libre suit l'évolution théorique du gap avec la température (cf. figure 4.2).

La recombinaison A°X d'un exciton lié à un niveau accepteur est observée à 1.60906 eV et domine la partie excitonique. Sa position énergétique correspond à une énergie de localisation de l'exciton sur l'impureté acceptrice de 7.8meV.

Position A°X (eV)	$E_{loc}$ exciton (meV)	$E_i$ (meV)	impureté ou complexe associé	Référence
1.58916	7.24	58.7	Na dans CdTe	Molva et al [151]
1,58923	7.17	58	Li dans CdTe	Molva et al [151]
1,58848	7.9	107.5	Ag dans CdTe	Hamann et al [152]
1,58897	7.43	68.2	P dans CdTe	Molva et al [151]
1,589	7	56.4	( $V_{Cd}$ -2D) dans CdZnTe	Shin et al [52]
1.5896	-	-	( $V_{Cd}^{2-}-D^+$ ) <sup>-</sup> dans CdTe	Seto et al [153]
1,589	7	50.4	( $V_{Cd}$ ) dans CdZnTe	Shin et al [52]

TABLE 4.1 – Tableau récapitulatif des positions énergétiques de raies liées à des impuretés ou des défauts du spectre de PL du CdTe et CdZnTe, des énergies de localisation comprises entre 7 et 8meV des excitons sur des impuretés et des énergies d'ionisation des impuretés, relevées dans la littérature de CdTe et CdZnTe.

Le tableau 4.1 récapitule les différentes positions énergétiques de raies liées à des impuretés ou des défauts mesurées par PL de CdTe et CdZnTe dans la littérature ainsi que les énergies de localisation des excitons sur des impuretés et les énergies d'ionisation des impuretés relevées dans la littérature de CdTe et CdZnTe. Notons que l'information importante est l'énergie de localisation de l'exciton puisque la position de la raie excitonique peut varier en fonction de la composition en Zn du matériau.

On constate qu'une énergie de localisation de 7.9meV a été mesurée par Hamann et al [152] sur un échantillon de CdTe dopé intentionnellement à l'Ag qu'ils attribuèrent à une transition A°X sur un niveau accepteur associé à l'Ag.

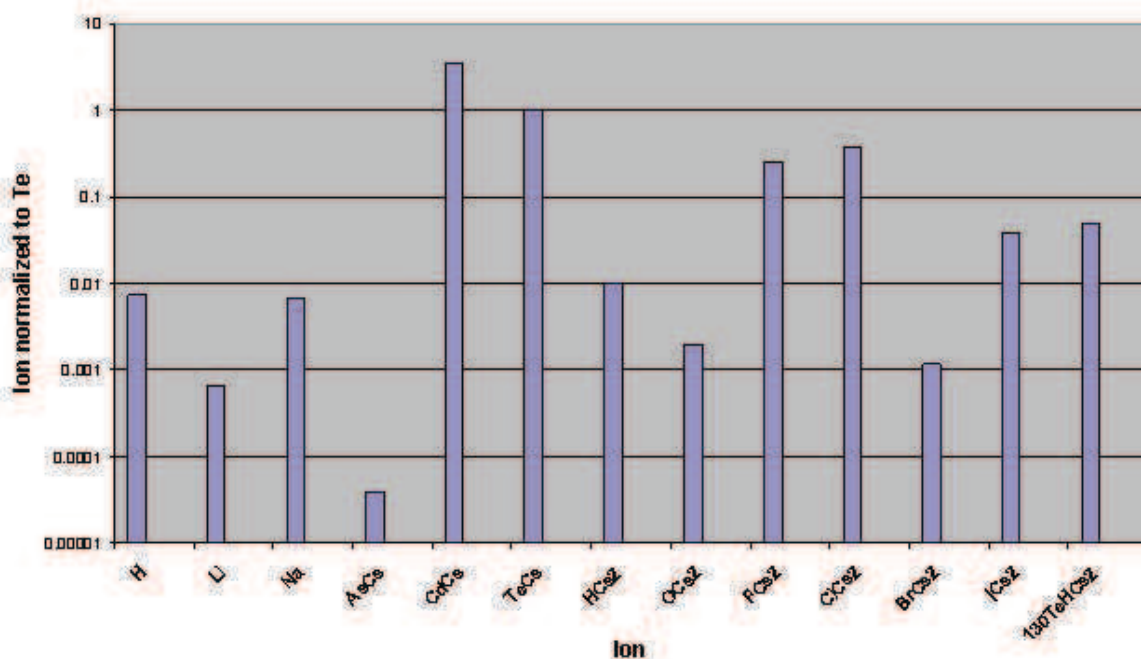


FIGURE 4.3 – Intensité des signaux associés aux différentes espèces (ions) mesurées par spectrométrie de masse TOF-SIMS dans l'échantillon de référence. Les ions incidents utilisés pour abraser la surface sont les ions  $Cs^+$  et les intensités ont été normalisées par rapport à celle associée au Te.

Or les mesures de temps de vol par spectrométrie de masse (TOF-SIMS) de l'échantillon de référence présentées dans la figure 4.3 ne montrent pas de signal associé à l'espèce Ag. Nous ne pensons donc pas

que l'impureté acceptrice sur laquelle se localise l'exciton soit l'Ag.

Shin et al [52] observèrent une transition similaire avec une énergie de localisation de 7meV par PL qui disparaît après un recuit sous pression saturée en Cd et réapparaît avec un recuit sous Te. Ils attribuèrent cette transition excitonique à un complexe accepteur ( $V_{Cd} - 2D$ ) formé par une lacune de Cd et 2 donneurs structuraux inconnus formés dans le cristal pendant la croissance. De même, en effectuant des recuits similaires, Seto et al [153] attribuèrent cette transition  $A^\circ X$  à un complexe accepteur  $(V_{Cd}^{2-} - D^+)^-$  composé d'une lacune de cadmium et d'un donneur non identifié. Ils observèrent que le recuit sous pression saturée de Cd fait disparaître la transition  $A^\circ X$  du spectre de PL en dissociant le complexe accepteur du fait du remplissage de la lacune de Cd. L'échantillon initialement de type p présentait alors après le recuit sous pression de Cd une conductivité de type n. Puis en effectuant un recuit sous atmosphère saturée en Te, l'échantillon recouvrait un type p. Ces résultats semblent montrer que la transition  $A^\circ X$  que nous observons est due à un défaut lié à la lacune de Cd. La réplique phonon de la recombinaison excitonique libre FE-LO est observée 21meV en dessous du pic associé FE(n=1).

#### 4.1.2 Etude de la zone des DAP

Une étude en température entre 10K et 200K a permis de suivre l'évolution des différents pics identifiés sur le spectre de PL et de conforter nos attributions (cf. figure 4.4).

On observe à 1.5674 eV un pic dominant que l'on a attribué à une recombinaison de paires DAP suivie

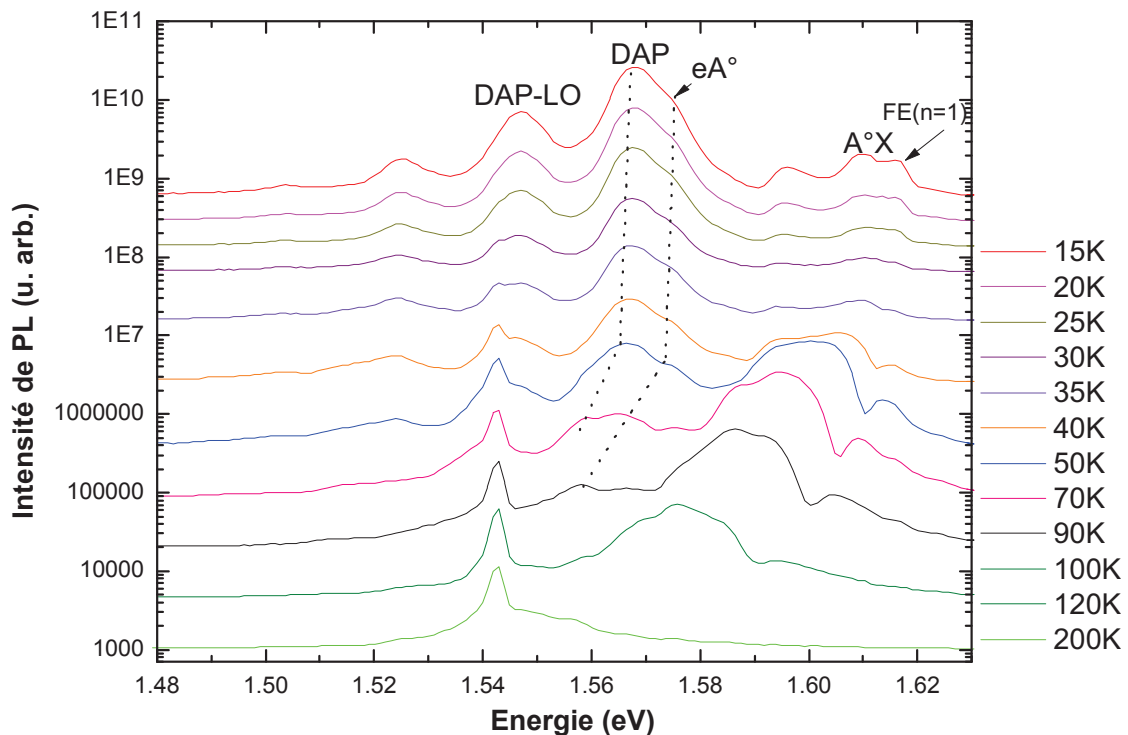


FIGURE 4.4 – Etude en température de l'échantillon de référence

d'une recombinaison de type  $eA^\circ$  à 1.5747eV. Cette  $eA^\circ$  a été identifiée grâce à l'étude en température présentée dans la figure 4.4 sur laquelle on peut observer une diminution de l'intensité relative du pic

attribué à la recombinaison DAP avec la température et un renforcement de l'intensité relative du pic attribué à la recombinaison  $eA^\circ$ .

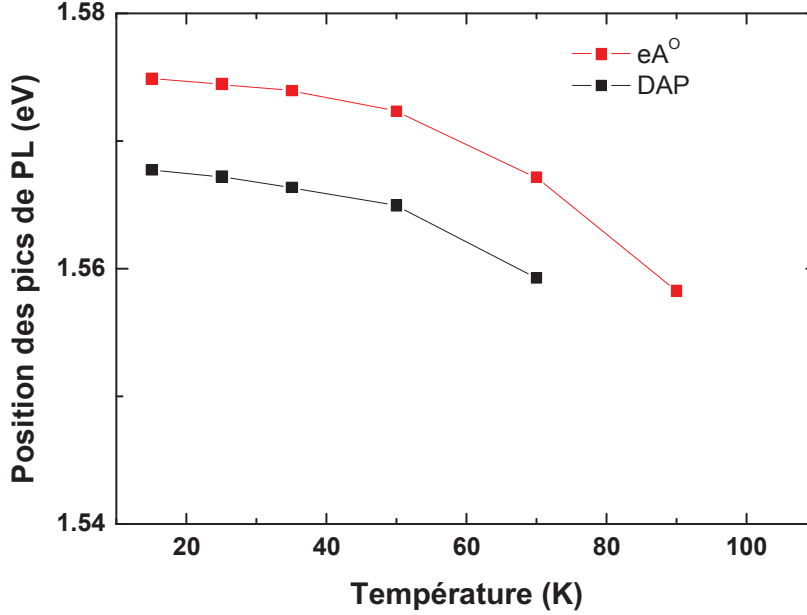


FIGURE 4.5 – Evolution en température de la position des pics associés aux transitions DAP et  $eA^\circ$  de l'échantillon de référence

La figure 4.5 montre l'évolution de la position des pics respectifs des transitions DAP et  $eA^\circ$  avec la température. On observe que la transition DAP disparaît plus tôt que la transition  $eA^\circ$  de part l'ionisation des niveaux donneurs avec la température. En effet, les électrons piégés sur le niveau donneur sont excités vers la bande de conduction avec l'augmentation de la température. On observe ainsi l'ionisation progressive du niveau donneur avec la température, ce qui permet à un électron de la bande de conduction de venir se recombinaison sur un niveau accepteur.

L'écart en énergie entre les pic associés respectivement aux recombinaisons DAP et  $eA^\circ$  nous permet de calculer l'énergie d'ionisation du donneur : ce dernier se situe à 7meV en dessous de la bande de conduction. Or, les donneurs mesurés dans le CdZnTe et CdTe présentent tous une énergie d'ionisation autour de 14meV [154]. En effet, Francou et al [154] étudièrent par photoluminescence les énergies d'ionisation des niveaux donneurs présents dans des échantillons de CdTe riche Te, non dopés intentionnellement. Leurs mesures ont montré la présence de 6 défauts donneurs natifs dans le matériau. Leurs énergies d'ionisation sont comprises entre 13.71meV et 14.79meV. Ils déterminèrent par des expériences de dopage par diffusion la nature de certains des niveaux donneurs comme le gallium, l'indium et le chlore.

Ici, nous sommes en présence d'un niveau donneur 2 fois moins profond.

De plus, en considérant le gap à 1.6249eV à 10K, on peut estimer l'énergie d'ionisation de l'accepteur  $E_A \approx 50.5$  meV à partir de la relation 4.3.

$$E_{eA^\circ} = E_G - E_A + \frac{1}{2}k_B T \quad (4.3)$$

Comme récapitulé dans le tableau 4.2, Shin et al ainsi que Seto et al [52, 153] observèrent comme

Défaut ou complexe	Energie d'ionisation de l'accepteur (meV)	Référence
$(V_{Cd} - 2D)$	50	Bell et al [155]
$(V_{Cd} - 2D)$	49.5	Ossau et al [156]
$(V_{Cd} - D)$	135	Shin et al [52]
$(V_{Cd}^-)$	50	Bryant et al [51]

TABLE 4.2 – Tableau récapitulatif des énergies d'ionisation mesurées et associées à des défauts ou complexes dans le CdTe et CdZnTe dans la littérature.

pour la  $A^\circ X$  que les recombinaisons DAP et  $eA^\circ$  disparaissent lorsque l'échantillon est recuit sous Cd. L'énergie d'ionisation du niveau accepteur impliqué dans cette DAP a été estimée par Shin et al autour de 56meV (cf. tableau 4.1). Or Bell et al [155] ont mesuré une énergie d'ionisation de 50meV pour le complexe accepteur  $(V_{Cd} - 2D)$  (cf. tableau 4.2). De même, Ossau et al [156] identifièrent par des mesures de spectroscopie Zeeman et PL l'énergie d'ionisation du complexe accepteur  $(V_{Cd} - 2D)$  à environ 49.5meV. Par ailleurs, Bryant et al [51] estiment le 1er niveau chargé de la lacune de Cd seule  $(V_{Cd}^-)$  à 50meV au dessus de la bande de valence grâce à des mesures de cathodoluminescence.

Il semble donc que la transition  $A^\circ X$  que nous observons soit associée soit à la lacune de Cd sous forme d'un complexe  $(V_{Cd} - 2D)$  soit à la lacune de Cd seule  $V_{Cd}^-$  si ce niveau accepteur est le même que celui impliqué dans les recombinaisons  $eA^\circ$  et DAP. Le donneur avec lequel ce complexe accepteur est impliqué dans la recombinaison DAP est à 7meV de la bande de conduction d'après nos mesures.

3 répliques phonon de ce doublet DAP- $eA^\circ$  sont observées à plus basse énergie, séparées de l'énergie caractéristique de 21meV du phonon optique LO dans le CdZnTe. Enfin, la bande de défauts profonds est absente sur le spectre de PL.

## 4.2 Influence des paramètres de croissance sur les spectres de PL

Echantillon	Four	Position dans le lingot	Contrôle $P_{Cd}$
16103	H	Fin	Non
16149	H	Début	Non
16118	V	Milieu	Oui
16154	V	Début	Oui
16186	V	Milieu	Oui

TABLE 4.3 – Caractéristiques des échantillons de CdZnTe étudiés avec une concentration nominale en zinc  $x_{Zn}=4\%$

Dans cette étude, 6 échantillons issus de lingots réalisés avec différents paramètres de croissance ont été étudiés et comparés au substrat commercial pris comme référence et étudié dans la partie 4.1. Les paramètres de croissance sont résumés dans le tableau 4.3. Comme décrit dans le chapitre 1, 2 types de four appelés respectivement four V et four H sont utilisés pour la croissance de lingots de CdZnTe. Dans le four V, une charge de Cd solide est disposée dans un réservoir, auquel est appliqué un point froid. Ainsi, on crée une vapeur saturante de Cd dans l'ampoule. Cette contrepression de Cd permet de compenser la pression de Cd créée pendant la croissance et limiter l'évaporation de Cd du cristal en cours de croissance. Au contraire dans le four H, sa géométrie ne permet pas d'appliquer un point froid à un côté de l'ampoule, le contrôle de la pression de cadmium est donc impossible pendant la crois-



sance. Contrairement aux autres échantillons dont l'environnement thermique correspond à un support d'ampoule en kanthal (alliage de fer-chrome-aluminium) qui conduit la chaleur, l'échantillon 16149 a un environnement thermique modifié. En effet, le support d'ampoule est un feutre d'alumine qui est isolant thermiquement. De plus, l'échantillon 16103 a été réalisé par une ancienne technique de croissance dont les détails restent confidentiels.

#### 4.2.1 Etude des substrats réalisés dans le four H sans contrôle de la pression de Cd

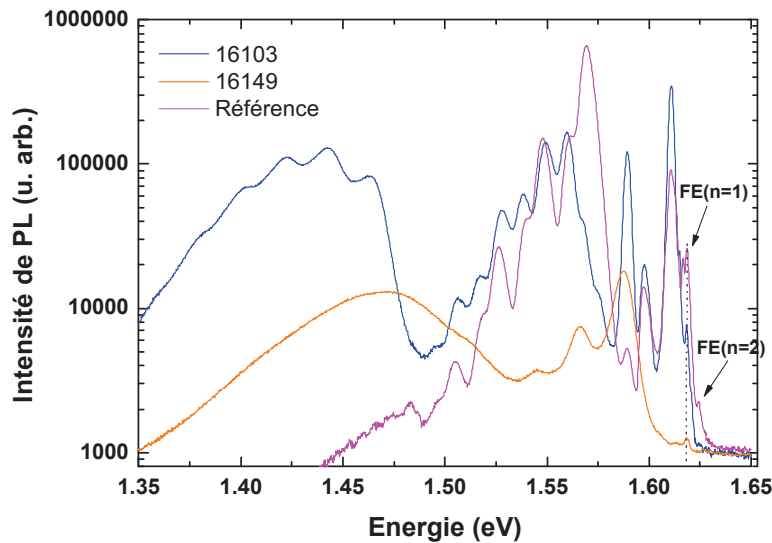


FIGURE 4.6 – Comparaisons des spectres de PL à 10K des échantillons réalisés sans contrôle de la  $P_{Cd}$  (four H) avec l'échantillon de référence

Dans cette partie, nous présenterons les mesures de PL obtenues sur les 2 échantillons réalisés dans le four H : le 16103 et le 16149.

La figure 4.6 présente la comparaison des spectres de PL des 3 échantillons réalisés dans le four H (où la pression de Cd n'est pas contrôlée pendant la croissance) avec l'échantillon de référence du commerce, à 10K. Notons que les spectres ont été réalignés par rapport au pic associé à l'exciton libre afin de s'affranchir des décalages en énergie dus aux inhomogénéités en composition de zinc. Les mesures ont été réalisées avec une puissance d'excitation de  $40\text{W.cm}^{-2}$ .

#### Etude du bord de bande

Le spectre de PL de l'échantillon 16149 présente un bord de bande excitonique très faible relativement au reste du spectre comme illustré dans la figure 4.7. Par contre, les spectres de PL des 2 échantillons, l'échantillon de référence, et le 16103 présentent la même recombinaison  $A^{\circ}X$  dont l'énergie de localisation de l'exciton sur l'impureté est identique :  $7.8\text{meV}$ . Une impureté ou défaut similaire que nous avons associé à la lacune de Cd soit seule  $V_{Cd}$  soit complexée ( $V_{Cd} - 2D$ ) sur l'échantillon de référence est donc également présente sur l'échantillon 16103. Cependant, les intensités relatives des

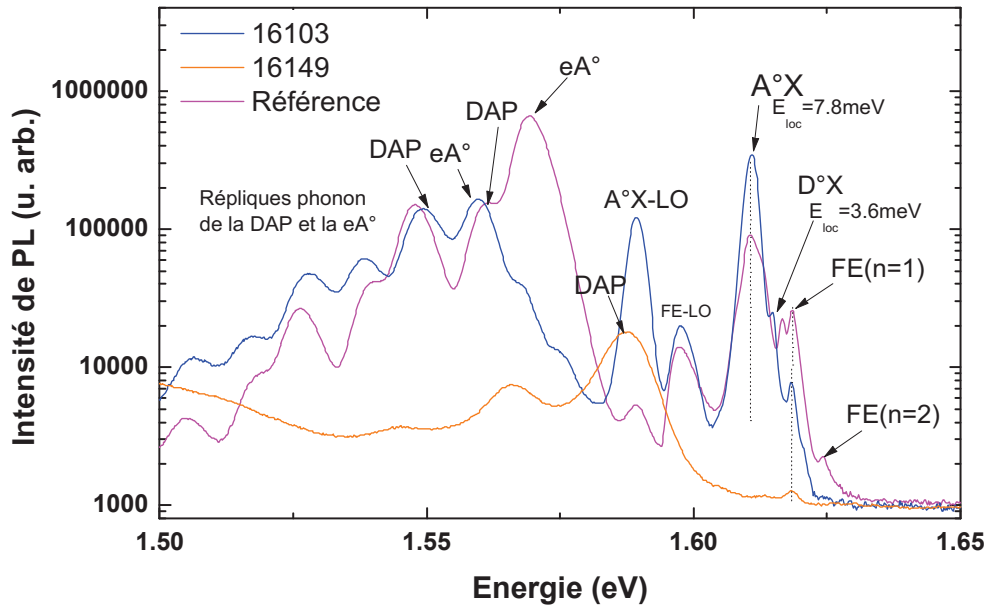


FIGURE 4.7 – Comparaison du bord de bande des spectres de PL des échantillons 16103 et 16149 issus du four H et l'échantillon de référence

pics associés sont très différentes : cette transition  $A^{\circ}X$  domine le spectre de l'échantillon 16103 alors qu'elle est faible sur l'échantillon de référence. La concentration en impureté acceptrice dans le matériau est donc plus importante sur l'échantillon 16103 que dans l'échantillon de référence, si l'on suppose que l'intensité relative des transitions excitoniques de type  $A^{\circ}X$  (et  $D^{\circ}X$ ) est proportionnelle à la concentration en accepteurs peu profonds (respectivement donneurs peu profonds) [157]. En effet, Seto et al [157] caractérisèrent par distribution radiale de résistivité, effet Hall et PL des échantillons de CdTe de type p de très bonne qualité cristalline. Ils observèrent que la résistivité et les concentrations de porteurs mesurés corrèlent fortement les ratios d'intensité de PL mesurée des pics excitoniques  $A^{\circ}X$  et  $D^{\circ}X$ .

De même, l'échantillon 16103 présente une recombinaison  $D^{\circ}X$  vers 1.6146eV dont l'énergie de localisation de l'exciton sur l'impureté donneuse est 3.6meV. Francou et al [154] ont observé une recombinaison  $D^{\circ}X$  avec une énergie de localisation similaire (3.54meV). En corrélant des mesures par spectroscopie de masse et des mesures de PL, ils ont associé cette énergie de localisation au donneur chlore Cl.

Des mesures TOFSIMS réalisées sur un échantillon issu du four H (cf. figure 4.8) montrent la présence des éléments chlore Cl, brome Br, et d'espèces alcalines Li, Na, en quantité significativement plus importante dans le matériau réalisé au laboratoire que dans celui de référence. Aussi, on pourrait attribuer la transition  $D^{\circ}X$  spécifique aux échantillons du laboratoire à un exciton localisé sur une impureté de type donneur telle que le Cl. Cette impureté pourrait provenir d'une pollution par du Cl de la charge solide de CdZnTe synthétisée préalablement à la croissance du lingot. De même, des impuretés donneur de type alcalins en site interstitiels  $Li_i$ ,  $Na_i$  pourraient également être associés à la transition  $D^{\circ}X$  spécifique aux échantillons du laboratoire. Ces impuretés alcalines pourraient provenir d'une contamination de la charge de CdZnTe pendant la phase de synthèse. Ce point sera développé plus en détail dans la partie 4.2.2.

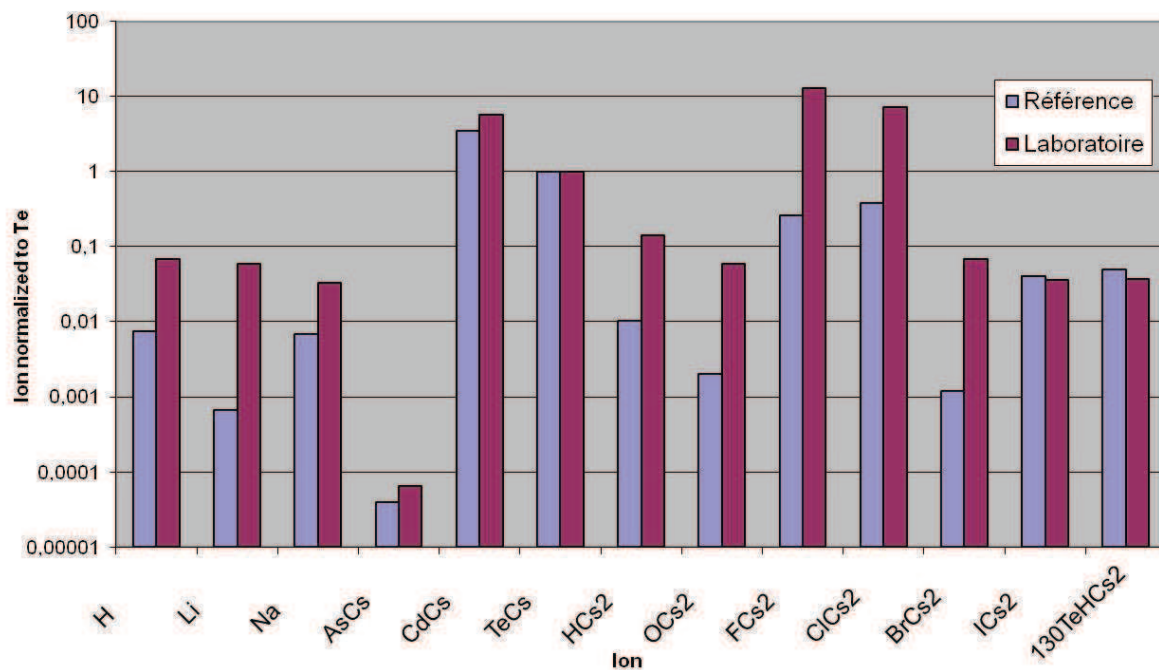


FIGURE 4.8 – Comparaison des mesures TOFSIMS réalisées sur un échantillon issu du four H et sur l'échantillon de référence.

### Etude de la zone des DAP

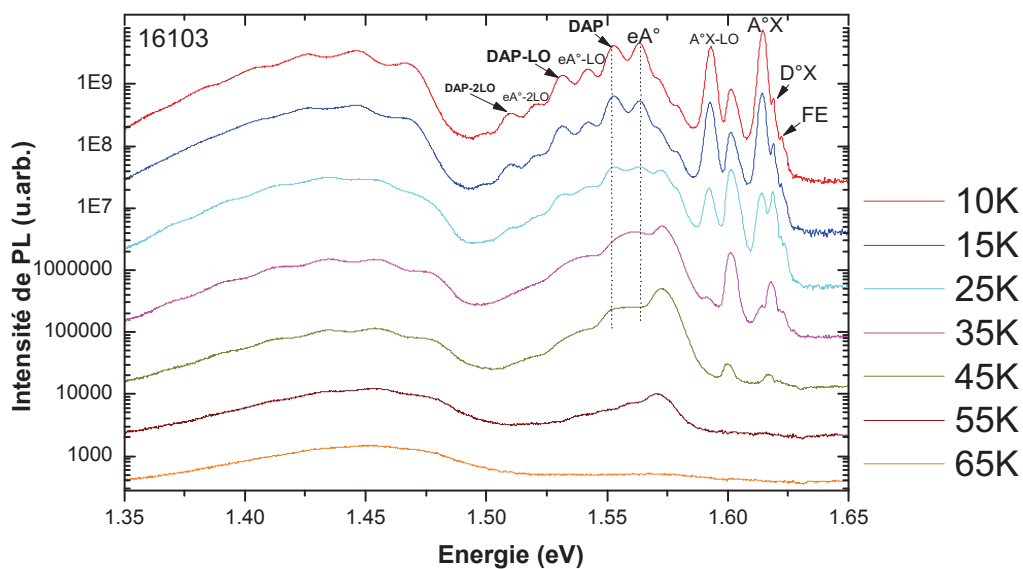


FIGURE 4.9 – Etude en température de l'échantillon 16103

Concernant l'échantillon 16103, une recombinaison DAP est mesurée à 1.5492eV ainsi qu'une transition  $eA^\circ$  à 1.5598meV (cf. figure 4.9). L'énergie séparant ces 2 pics de PL est de 10.6meV ce qui situe le donneur impliqué à 10.6meV en dessous de la bande de conduction. De plus, comme le montre leurs positions énergétiques, ces DAP sont plus profondes que celles mesurées dans le substrat de référence.

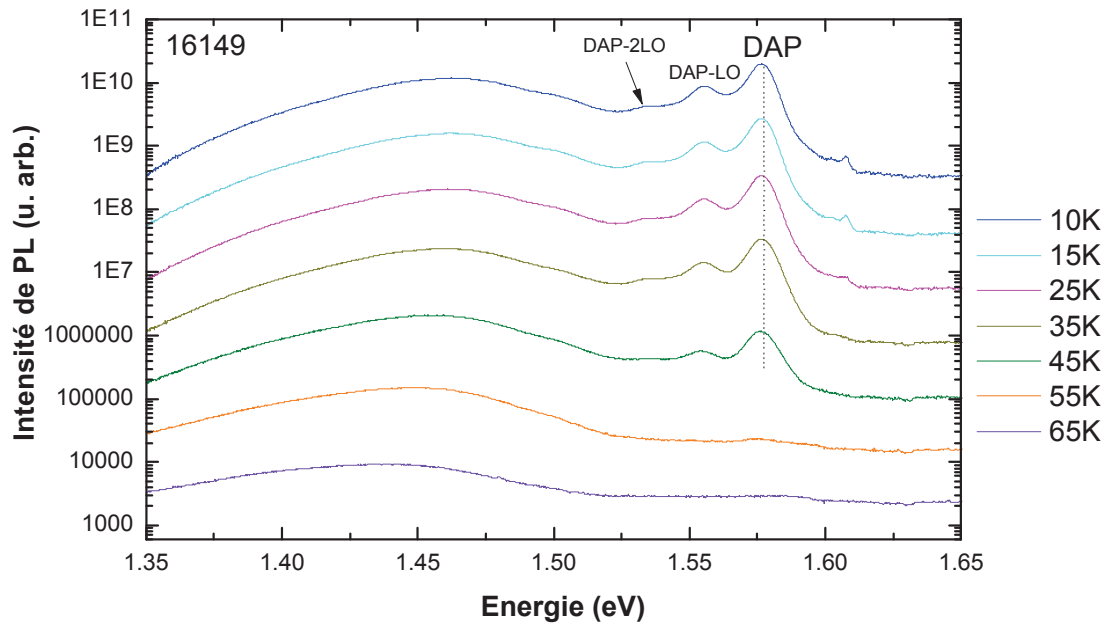


FIGURE 4.10 – Evolution du spectre de PL de l'échantillon 16149 avec la température

Par contre, l'échantillon 16149 présente des DAP moins profondes d'après la position de leurs pics de PL associés. L'étude en température (cf. figure 4.10) ne montre pas de pic associé à une transition  $eA^\circ$ , l'énergie d'ionisation du donneur ne peut pas être déterminée.

La zone de DAP mesurée sur l'échantillon 16149 entre 1.52eV et 1.58 eV est bien plus intense relativement au bord de bande où l'intensité de l'exciton libre est très faible. Cet échantillon provient d'un lingot dont l'environnement thermique de la croissance a été modifié. En effet, un support en alumine, isolant thermique, a été placé au niveau de l'ampoule de croissance pour modifier le flux thermique vertical.

### Etude de la bande de défauts profonds

On observe une différence frappante au niveau de l'intensité relative de la bande de défauts profonds entre 1.35eV et 1.50eV entre les différents spectres de PL (cf. figure 4.6). En effet, les 2 échantillons réalisés dans le four sans contrôle de la pression de Cd présentent une bande de défauts profonds intense, contrairement à l'échantillon de référence. Plus particulièrement, l'échantillon 16149 présente un spectre de PL dominé par sa bande de défauts profonds, intense et large, le bord de bande excitonique étant très faible.

L'observation de l'échantillon 16149 au microscope IR (cf. figure 4.11) nous montre la présence de formes typiques d'étoiles caractéristiques d'inclusions de Cd [158], de taille de l'ordre de  $54 \mu\text{m}$ .

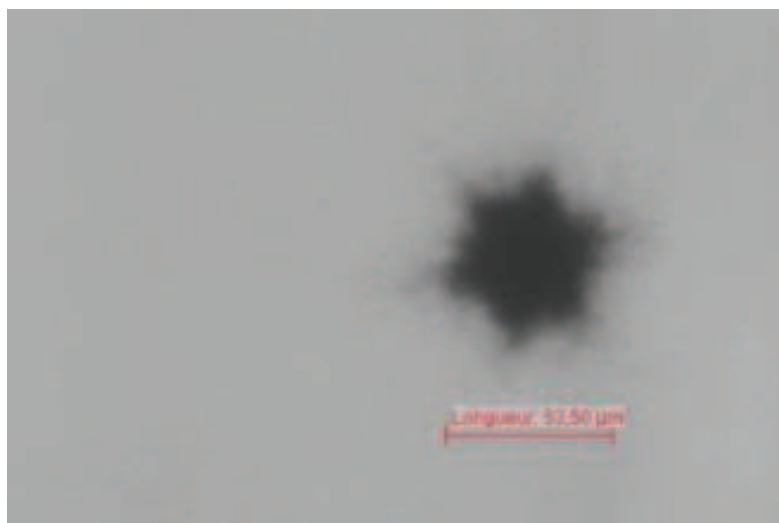


FIGURE 4.11 – Image de l'échantillon 16149 obtenue au microscope IR

Par ailleurs, des mesures de diffraction de rayons X (DDX), plus particulièrement de rocking curve (l'échantillon est incliné selon l'axe perpendiculaire au plan du faisceau de rayons X d'un angle  $\omega=38^\circ$ ) ont été réalisées sur l'échantillon 16149 (cf. figure 4.12). La raie de diffraction étudiée est la raie symétrique [224]. Les largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction obtenues sont faibles, de l'ordre de 32.4 arcsec, preuve d'une bonne qualité cristalline.

La taille du spot laser focalisé utilisé pour l'expérience de PL est de l'ordre de 50 à 100  $\mu\text{m}$ . La probabilité est faible pour que l'on ait focalisé le laser exactement à l'endroit d'une inclusion de Cd. De plus, plusieurs mesures de PL ont été réalisées sur cet échantillon à différents endroits, et un spectre similaire dominé par la bande de défauts profonds est toujours obtenu. Des inclusions de Cd plus petites et non visibles en microscopie IR sont peut être présentes dans tout le matériau et ont un impact néfaste sur les propriétés optiques de l'échantillon de façon générale. Par ailleurs, la qualité structurale d'une couche de CdZnTe issue du four H a été évaluée par la technique d'etch pit density (EPD) révélant les dislocations dans le matériau après une attaque chimique de la surface par la solution Nakagawa composée de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  et acide fluorhydrique [159] (cf. figure 4.13). La photographie par microscope optique montre un réseau important de dislocations situées tout autour d'une inclusion de Cd. Cette image est de type qualitative, mais on sait que la densité de dislocations dans le CdZnTe est d'environ  $10^4$  à  $10^5$  dislocations.  $\text{cm}^{-2}$  suivant la qualité cristalline du matériau [57].

Cependant, ces dislocations semblent ne pas perturber le réseau cristallin au vue des bonnes caractéristiques mesurées par DDX. On peut aussi supposer que ces dislocations ne sont pas visibles sur ces mesures de DDX car la raie 224 mesurée ne le permet pas. Pour finir, cette modification de l'environne-

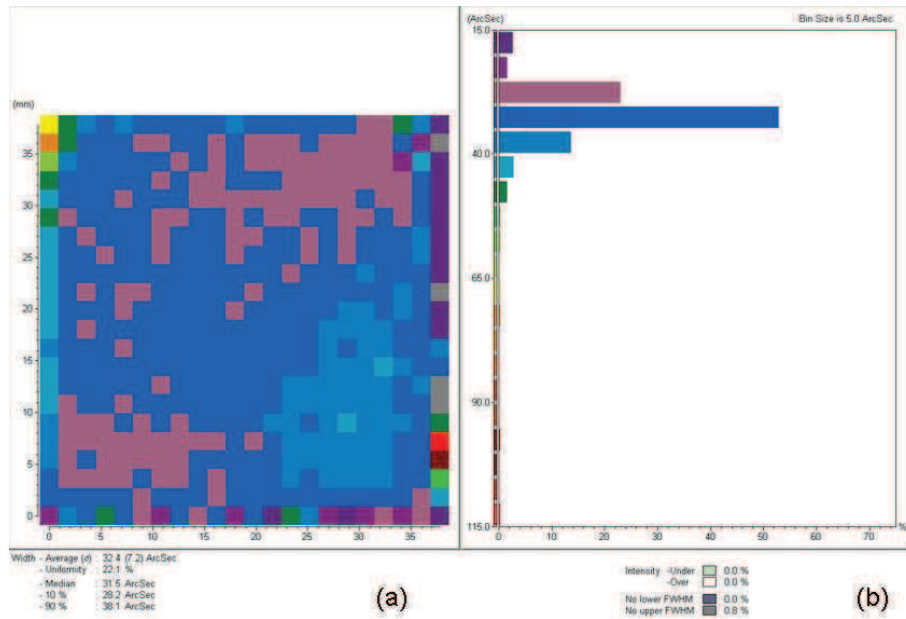


FIGURE 4.12 – Cartographie de mesures de diffraction de rayons X par rocking curves (raie 224) de l'échantillon 16149. (a) Largeur à mi-hauteur de la raie 224 en fonction de la position. (b) Histogramme de largeurs à mi-hauteur (FWHM).

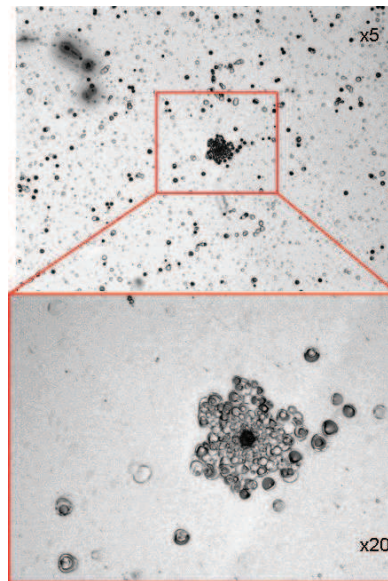


FIGURE 4.13 – Réseau de dislocations autour d'une inclusion de Cd révélées par attaque chimique de la surface (solution d'attaque : Nakagawa) d'un échantillon issu du four H. Photographie fournie par C. Buis, doctorante au DTBS, Grenoble

ment thermique avec l'utilisation d'un feutre d'alumine ne semble pas être bénéfique pour le matériau d'un point de vue optique. Il faut toutefois noter l'absence de recombinaison  $A^{\circ}X$  sur le spectre de PL de cet échantillon, ce qui peut laisser supposer l'absence d'impureté ou défaut accepteur sur lequel se localise l'exciton.

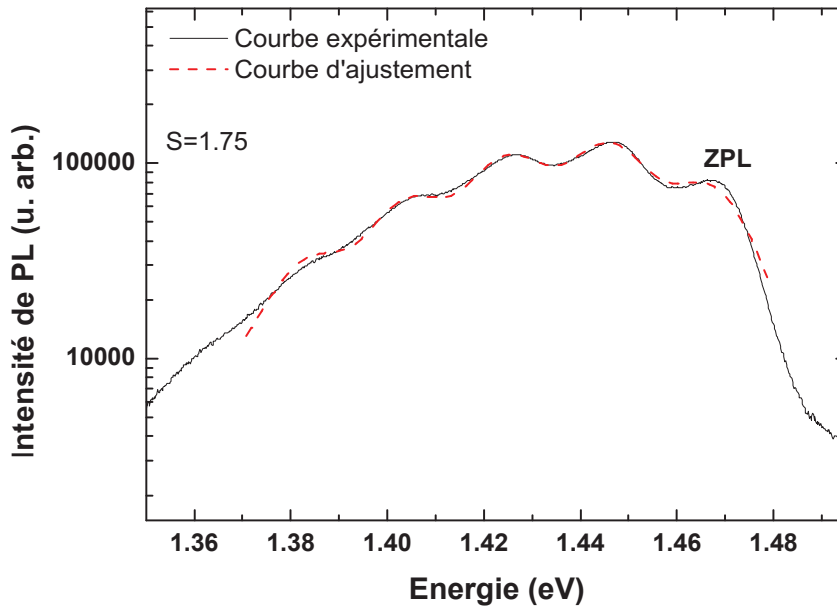


FIGURE 4.14 – Modélisation de la bande de défauts profonds du spectre de PL de l'échantillon 16103.

L'échantillon 16103 présente une bande de DAP profondes particulière sur la gamme spectrale 1.35eV-1.50eV dont l'émission consiste en un pic associé à la ZPL située à environ 1.4659eV suivies de plusieurs répliques phonon, chacune séparée par une énergie de phonon d'environ 21meV. La modélisation de cette bande de DAP par une distribution de Poisson combinée avec des gaussiennes (cf. figure 4.14) nous permet de bien ajuster l'enveloppe et d'obtenir une constante  $S$  de Huang-Rhys (le paramètre de couplage électron-phonon expliqué en détail dans le chapitre 2) d'environ 1,75 avec une position de la ZPL à 1.47eV.

Cette constante  $S$  est proche de 2, les transitions radiatives sont donc des DAP que nous attribuons à des centres A ( $V_{Cd} - D$ ) vu la position de la ZPL(cf. Chapitre 2). On est donc en présence de recombinaisons de paires entre un complexe accepteur centre A ( $V_{Cd} - D$ ) composé d'une lacune de Cd et d'un niveau donneur inconnu.

### 4.2.2 Etude des substrats réalisés dans le four V avec contrôle de la pression de Cd

Nous allons à présent nous intéresser aux spectres de substrats issus de différents lingots élaborés dans le four V où la pression de Cd dans l'ampoule est contrôlée tout au long de la croissance.

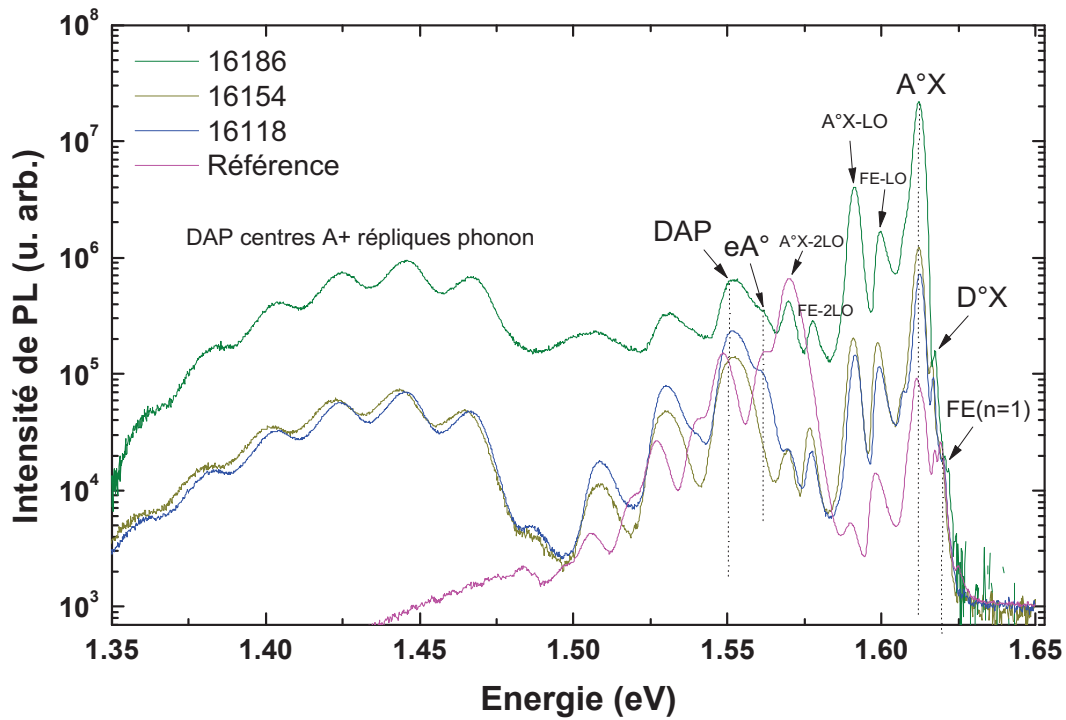


FIGURE 4.15 – Comparaisons des spectres de PL des échantillons réalisés avec contrôle de la  $P_{Cd}$  (four V) avec l'échantillon de référence

La comparaison des spectres de PL des 3 échantillons provenant du four V avec l'échantillon de référence est présentée dans la figure 4.15. Les spectres ont été alignés par rapport à la position du pic de l'exciton libre pour s'affranchir des inhomogénéités de composition en Zn.

On observe que les 3 échantillons issus du four V présentent des spectres de PL similaires entre eux : le four V permet de réaliser des croissances plus contrôlées et donc plutôt reproductibles.

#### Etude du bord de bande

Le bord de bande des spectres de PL des échantillons issus du four V présente 2 pics d'excitons liés : un exciton lié à une impureté de type donneur  $D^{\circ}X$  avec une énergie de localisation de  $3.5\text{meV}$  ainsi qu'une transition de type  $A^{\circ}X$  dont l'énergie de localisation de l'exciton sur l'impureté acceptrice est  $7.8\text{meV}$ . Ces mesures d'énergie de localisation de l'exciton sur un accepteur est la même que celle mesurée sur les échantillons issus du four H. L'impureté ou défaut accepteur sur lequel se localise l'exciton est donc certainement commun à tous les échantillons et même à celui de référence. Nous l'avons associée précédemment à la lacune de Cd, seule ou complexée. Une différence majeure entre tous ces échantillons



et celui de référence est l'absence de la recombinaison D°X dans le spectre de PL de l'échantillon de référence. Son énergie de localisation de 3.5meV est de l'ordre de grandeur des énergies mesurées dans la littérature pour les impuretés Al, In ou Cl [154]. On peut donc supposer comme dans la partie 4.2.1. précédente que cette D°X est peut être associée à un niveau donneur lié à la présence d'impuretés telles que le Cl provenant d'une pollution de la charge solide de CdZnTe et qui ont diffusées ensuite dans le lingot pendant la croissance à haute température. Cette transition D°X propre aux échantillons réalisés au laboratoire pourrait être également liée à la présence d'impuretés alcalines provenant du quartz de l'ampoule de synthèse. En effet, comme précisé dans le chapitre 1, la synthèse de la charge solide de CdZnTe est réalisée dans une ampoule de quartz au laboratoire. Or, nous savons que les conditions de la synthèse de la charge de CdZnTe qui a servi à la croissance du lingot de référence sont différentes [160] : la synthèse de la charge de référence est réalisée dans un creuset en pBN, le matériau n'a donc pas été en contact direct avec le quartz contrairement au matériau du laboratoire. Aussi, dans le cas de la synthèse réalisée au laboratoire, pendant la synthèse de la charge solide de CdZnTe avant la croissance du lingot, des atomes de Li ou Na provenant du quartz de l'ampoule peuvent diffuser dans le matériau. La charge solide alors obtenue est ensuite chauffée à haute température pendant la phase de croissance du lingot. Les impuretés alcalines initialement présentes peuvent alors migrer en site interstitiel dans le réseau cristallin du matériau. Ces impuretés alcalines en site interstitiel jouent alors le rôle de donneurs dans le lingot de CdZnTe final. De plus, comme illustré dans la figure 1.22 du chapitre 1, Koyama et al [62] ont mesuré une concentration en alcalins 100 fois plus importante dans les lingots de CdZnTe dont la charge initiale a été synthétisée dans un creuset en quartz que dans ceux dont la charge a été synthétisée dans un creuset en pBN. Aussi, il semble que le quartz soit étroitement lié à la présence d'impuretés alcalines dans le matériau CdZnTe.

Les impuretés alcalines en sites interstitiels de type donneur n'ont jamais été identifiées auparavant, aucune énergie de localisation ou d'ionisation n'est donc à ce jour mentionnée dans la littérature. Dans ce bord de bande excitonique, on observe à 21meV vers les basses énergies les répliques phonon FE-LO et A°X-LO du 1er et second ordre.

L'évolution de l'intensité intégrée du bord de bande (entre 1.58eV et 1.65eV) pour l'échantillon 16186 (identique pour les 2 autres échantillons du four V) en fonction de l'inverse de la température a été tracée en représentation logarithmique dans la figure 4.16.

Cependant, la gamme de température étudiée (entre 7K et 80K) est étroite car on ne détecte plus de signal à haute température. Aussi, il nous a été impossible d'ajuster les mesures expérimentales par une loi d'Arrhénius où  $I=I_0\exp(-E_A/k_B T)$  car le régime de décroissance exponentielle de l'intensité de PL avec la température n'est pas atteint à 80K.

Nous avons alors tracé l'évolution de l'intensité intégrée du bord de bande (entre 1.61eV et 1.65eV) pour l'échantillon 16186 en fonction de la température (cf. figure 4.17).

Les résultats expérimentaux ont été ajustés à l'aide de l'expression théorique développée par Lambkin et al [161] :

$$I_T = \frac{I_0}{1 + \sum_i \alpha_i \exp(-E_i/kT)} \quad (4.4)$$

où la décroissance de l'intensité de PL dépend de  $i$  processus d'activation de canaux non radiatifs.

Nous avons constaté qu'il était impossible de modéliser les données expérimentales avec une seule énergie d'activation. Les données sont ajustées en prenant en compte 2 processus d'activation thermique. Ici  $I_T$  est l'intensité intégrale du bord de bande excitonique entre 1.62eV et 1.65eV aux différentes températures étudiées,  $I_0$  est l'intensité intégrale à 0K, et  $E_1$ ,  $E_2$  sont les énergies d'activation thermique des processus impliqués à basses et hautes températures respectivement. Les paramètres d'ajustement donnent  $I_0=1110^4$ ,  $E_1=8\text{meV}\pm 1\text{meV}$  et  $E_2=55\text{meV}\pm 5\text{meV}$ . L'énergie d'activation  $E_2$  ajustée pour les hautes températures correspond aux incertitudes près à l'énergie d'ionisation de la lacune de Cd dans

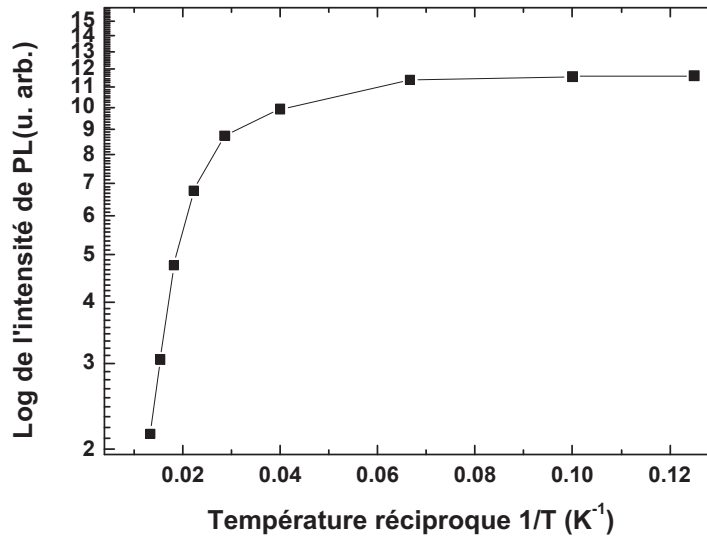


FIGURE 4.16 – Etude de l'évolution de l'intensité intégrée du bord de bande de l'échantillon 16186 en fonction de l'inverse de la température

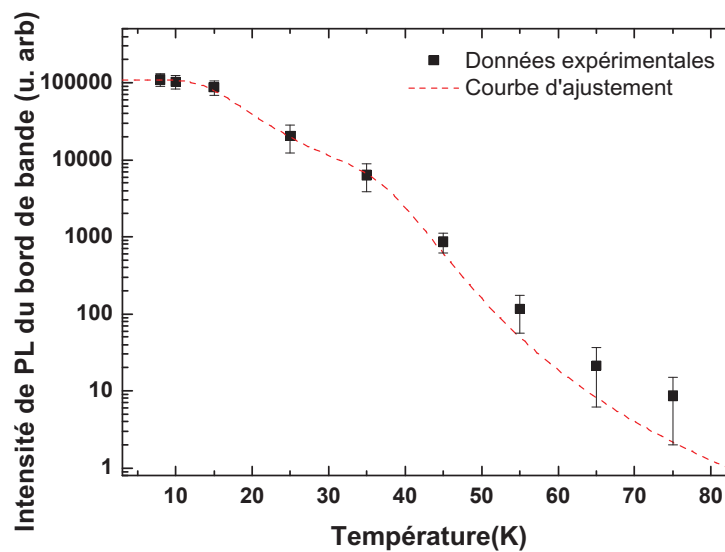


FIGURE 4.17 – Evolution en température de l'intensité intégrée du bord de bande de l'échantillon 16186 et modélisation par l'expression 4.4 avec 2 énergies d'activation

son 1er état chargé ( $V_{Cd}^-$ ) (environ 50meV d'après [52, 51]. D'autre part, le paramètre nécessaire pour bien ajuster les points expérimentaux à basse température  $E_1=8meV$  est très proche de l'énergie de localisation de l'exciton sur le niveau accepteur calculée précédemment à partir de la position du pic attribué à la transition A<sup>o</sup>X. Ces corrélations sont en accord avec les processus d'activation thermique

où à basse température, le processus dominant est la délocalisation de l'exciton lié à des accepteurs [162] et à haute température l'ionisation des niveaux accepteurs. Il semble donc que l'on ait la même impureté acceptrice sur laquelle se localise l'exciton et qui intervient dans les émissions DAP et  $eA^\circ$ .

### Etude de la zone des DAP

A moyenne énergie entre 1.50 eV et 1.58 eV, les 3 échantillons présentent des recombinaisons DAP et  $eA^\circ$  identiques.

La transition  $eA^\circ$  n'est pas visible à basse température sur l'échantillon 16154 mais l'étude en température permet de l'identifier comme le montre la figure 4.18. On observe en effet le renforcement de

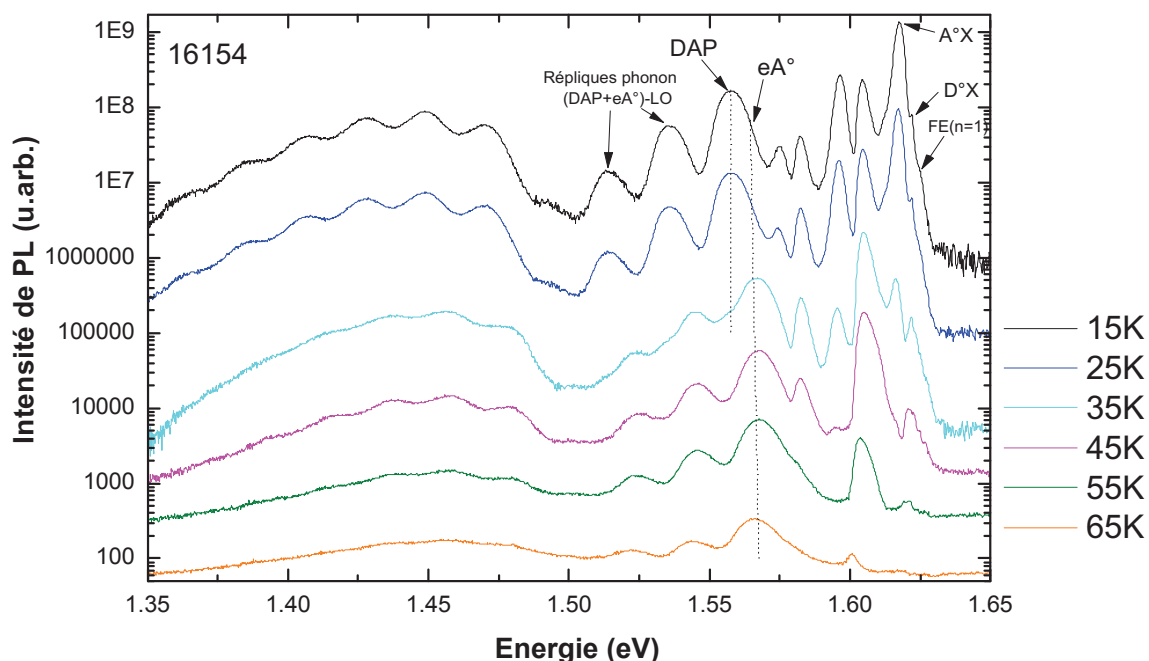


FIGURE 4.18 – Etude en température de l'échantillon 16154

son émission avec la température du fait de l'ionisation du donneur impliqué dans la DAP. L'écart en énergie entre le pic associé à la DAP et celui de la  $eA^\circ$  est de 9meV ce qui nous permet de positionner le niveau donneur à 9meV en dessous de la bande de conduction. Ce niveau donneur est moins profond que ceux communément identifiés dans la littérature qui présentent des énergies d'ionisation autour de 14meV. Notons que ces DAP sont plus profondes que celles mesurées sur l'échantillon de référence. On n'a donc probablement pas les mêmes impuretés impliquées dans ces recombinaisons.

D'après la position du pic attribué à la transition  $eA^\circ$  sur les échantillons issus du four V, et en considérant une énergie de liaison de l'exciton d'environ 8meV, l'énergie d'ionisation de l'accepteur peut être estimée à  $E_A=66\text{meV}$ . Cette énergie est proche de l'énergie d'ionisation des niveaux accepteurs associés à l'antimoine Sb et au phosphore P (respectivement 65meV et 68.2meV d'après les mesures de Molva et al [151]) mais ces impuretés sont absentes sur les mesures de TOFSIMS présentées précédemment (cf.

figure 4.8. Il nous est donc impossible d'identifier cette impureté acceptrice dont l'énergie d'ionisation est de 66meV.

### Etude de la bande profonde

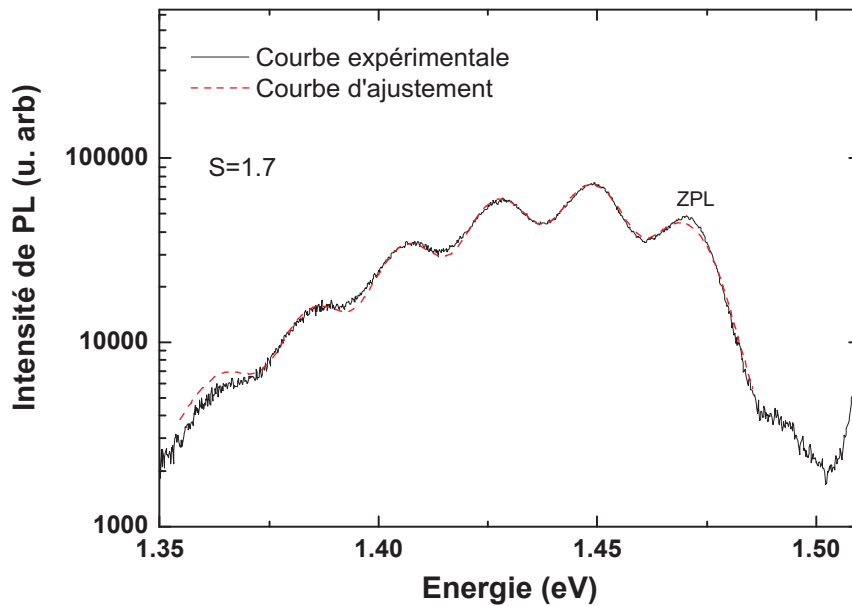


FIGURE 4.19 – Modélisation de la bande de défauts profonds de l'échantillon 16186

Au niveau de la bande de défauts profonds, on observe pour les 3 échantillons issus du four V les mêmes DAP profondes comme l'indique la constante de Huang Rhys proche de 2 obtenue à partir de la courbe d'ajustement présentée dans la figure 4.19. La position à 1.47 de la ZPL nous indique que ces DAP sont aussi associées aux centres A ( $V_{Cd} - D$ ).

L'étude en température de l'intensité intégrée de la bande de défauts profonds est présentée dans la figure 4.20. Plus précisément, l'intensité de toute la zone 1.35eV-1.50eV correspondant aux DAP centres A et leurs répliques phonon a été suivie en température. L'ajustement des données expérimentales a été effectué à l'aide de l'expression théorique décrite par l'équation 4.4 car pour les mêmes raisons expliquées précédemment la modélisation des données expérimentales par une loi d'arrhénius était impossible. Deux processus d'activation sont nécessaires pour bien ajuster les mesures expérimentales. Les paramètres d'ajustement sont les suivants :  $I_0=5.10^4$ ,  $E_1=8.7\text{meV} \pm 0.2\text{meV}$  et  $E_2=27\text{meV} \pm 3\text{meV}$ . On peut attribuer la plus faible énergie  $E_1$  à l'énergie d'ionisation du donneur impliqué. L'origine de l'énergie  $E_2$  reste indéterminée.

A partir de l'énergie du gap, de l'énergie d'ionisation  $E_1$  du donneur obtenue par la modélisation, et la position de la DAP liée au centre A, on peut déterminer l'énergie de l'accepteur impliqué dans les DAP profondes :  $E_A=147\text{meV}$ . Cette énergie correspond bien au niveau d'énergie où se situe le complexe centre A ( $V_{Cd} - D$ ) d'après la littérature. En effet, ce dernier a été localisé entre 120-150meV au dessus de la bande de valence [163, 96, 164]. Il semble donc que les recombinaisons DAP profondes

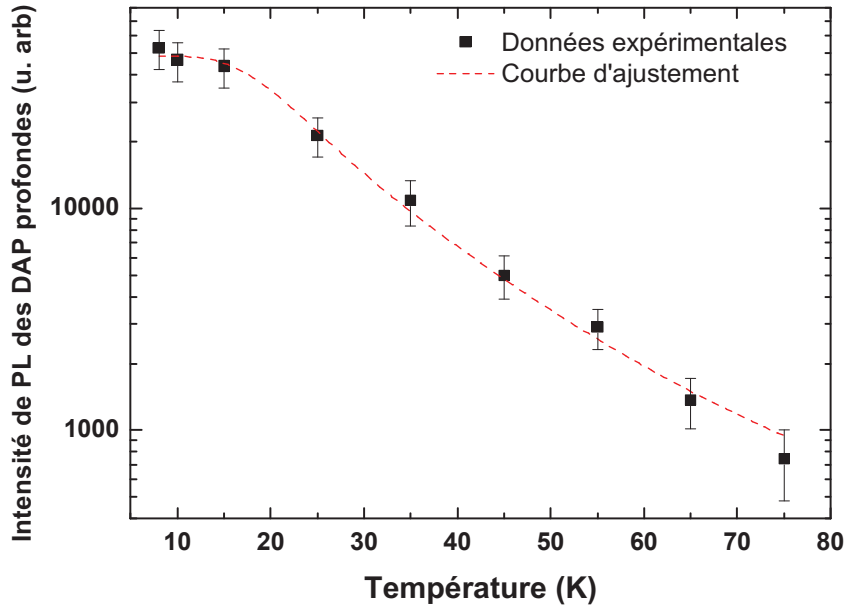


FIGURE 4.20 – Etude de l'évolution de l'intensité intégrée de la bande de défauts profonds de l'échantillon 16186 avec la température.

sur nos spectres de PL d'échantillons réalisés dans le four V fassent intervenir un centre A ( $V_{Cd} - D$ ) à 147meV au dessus de la bande de valence et un donneur inconnu à 8.7meV en dessous de la bande de conduction. On peut aussi constater que l'énergie du donneur  $E_1=8.7\text{meV}$  est similaire à celle identifiée pour le donneur intervenant dans la DAP à moyenne énergie  $E_i=9\text{meV}$ .

Les mesures précédentes ont été récapitulées dans le tableau 4.4.

Four	Echantillon	$E_{loc}A^\circ X$	$E_{loc}D^\circ X$	Position DAP	Position $eA^\circ$	$E_i D$	$E_i A$	centres A
n.c.	Ref	7.8meV	non	1.5704eV	1.5774eV	7meV	50.5meV	non
H	16103	7.8meV	3.6meV	1.5488eV	1.5594eV	10.6meV	67.4meV	oui
H	16149	très faible	très faible	1.5875eV	Non	-	-	oui
V	16118	7.8meV	3.5meV	1.5518eV	1.5616eV	9meV	66meV	oui
V	16154	7.8meV	3.5meV	1.5518eV	1.5616eV	9meV	66meV	oui
V	16186	7.8meV	3.5meV	1.5518eV	1.5616eV	9meV	66meV	oui

TABLE 4.4 – Tableau récapitulatif des positions des pics de PL mesurés et énergies associées

## 4.2.3 Conclusion partielle

La figure 4.21 présente une comparaison des spectres de PL de tous les échantillons étudiés dans cette partie.

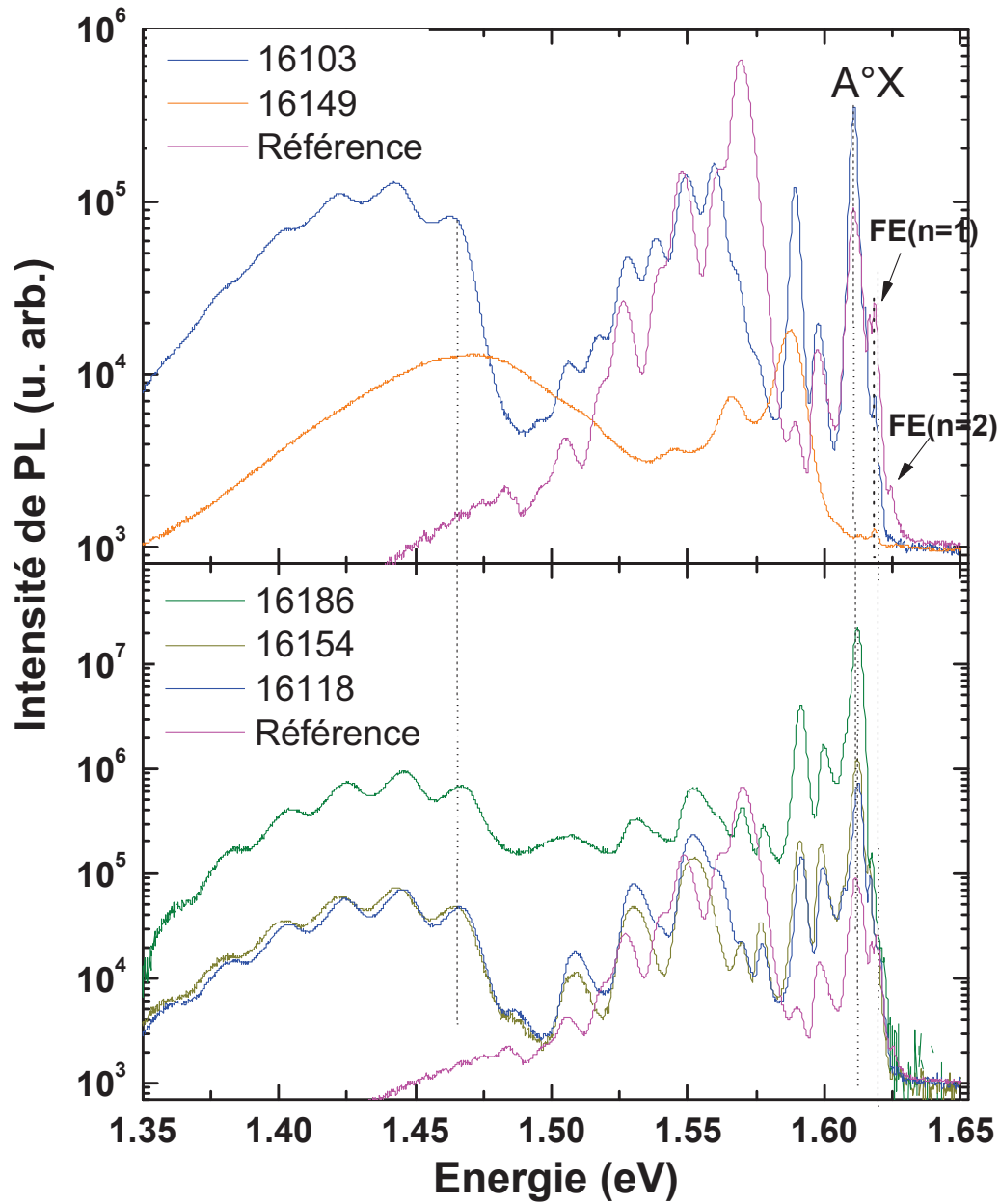


FIGURE 4.21 – Comparaison des spectres de PL des échantillons étudiés, à 10K

Nous avons comparé le bord de bande, les DAP et la bande profonde de tous les échantillons qui ne présentaient pas d'absorption au rayonnement infrarouge avec un échantillon de référence. Nous avons constaté que la même transition  $A^{\circ}X$  est observée sur tous les échantillons excepté l'échantillon 16149 dont le support thermique a été modifié. L'énergie de localisation de l'exciton sur l'impureté impliquée est de 7.8meV. Nous attribuons ce pic excitonique à la lacune de Cd. On peut alors supposer que l'utilisation du feutre d'alumine comme isolant pour le support de l'ampoule de croissance du lingot 16149 a eu pour conséquence de limiter la formation de lacunes de Cd dans le matériau. Le contrôle de la thermique est certainement un des paramètres majeurs intervenant dans la formation de ces défauts structuraux.

L'échantillon 16103 présente des DAP moyennement profondes entre un donneur et un accepteur non identifiés. Sa bande de défauts profonds présente des DAP qui nous avons associées aux centres A. L'échantillon 16149 dont l'environnement thermique a été modifié présente un spectre de PL dont la bande de défauts profonds est dominante sur le bord de bande quasi inexistant. Ce dernier présente pourtant des résultats de cristallinité satisfaisants démontrés par des analyses DDX. La présence de petites inclusions de Cd non visibles au microscope IR pourraient être à l'origine de cette bande de défauts dominante dans le spectre de PL. On peut aussi supposer que les dislocations révélées par attaque chimique de la surface de l'échantillon ne sont pas visibles sur les mesures DDX dû à la raie de diffraction mesurée non adaptée.

Les échantillons réalisés dans le four où la pression de Cd est contrôlée ont des spectres de PL très similaires entre eux autant pour le bord de bande excitonique que pour les zones de DAP ce qui nous laisse penser que les mêmes impuretés sont présentes dans chaque lingot réalisé dans le four V. Une transition  $D^{\circ}X$  est observée sur tous les échantillons issus du four V dont l'énergie de localisation est de 3.5meV. L'impureté de type donneur sur laquelle se localise l'exciton peut être associé soit au chlore Cl soit à des atomes alcalins Li ou Na en site interstitiels. Une énergie d'ionisation de 147meV est mesurée pour l'accepteur de la DAP profonde et attribuée au complexe accepteur ( $V_{Cd} - D$ ) identifié comme un centre A impliqué dans les DAP profondes. Le niveau donneur avec lequel se fait la transition DAP présente une énergie d'ionisation d'environ 9meV. Nous avons attribué ce niveau donneur à des alcalins en site interstitiel ( $Li_i$  ou  $Na_i$ ) provenant du quartz de l'ampoule de synthèse et présents dans la charge solide de CdZnTe initiale. L'accepteur impliqué dans la DAP moyenne présente une énergie d'ionisation de 66meV qui peut être lié à la présence d'une impureté non identifiée dans le matériau. Le donneur d'énergie d'ionisation 9meV peut être aussi du Li ou du Na en site interstitiel. L'étude de l'évolution en température de l'intensité du bord de bande excitonique a permis l'identification de l'énergie de délocalisation de l'exciton d'environ 8meV et d'une énergie d'ionisation de l'accepteur d'environ 59meV. Cette énergie correspond à l'énergie nécessaire pour faire passer la lacune de Cd dans son 1er état chargé. L'échantillon de référence présente un spectre différent dans le sens où il ne présente pas de transition correspondant à un exciton lié sur un donneur à haute énergie ni de DAP très profondes de type centres A. On peut alors supposer un lien entre cette absence de transition  $D^{\circ}X$  et l'absence de centres A. Par contre, les DAP moyennes présentes sur le spectre de PL de l'échantillon de référence sont moins profondes que celles impliquées dans les autres échantillons d'après leurs positions. L'énergie d'ionisation de l'accepteur impliqué dans la DAP est de 50.5meV. L'accepteur impliqué est certainement lié à la lacune de Cd.

### 4.3 Etude de la zone absorbante

Une anomalie a été rencontrée à plusieurs reprises sur des lingots pour lesquels la présence d'une zone absorbant la lumière infrarouge était observée. Dans la suite de ce travail, cette zone sera appelée zone d'oeuf.

La figure 4.22 présente la comparaison des spectres de transmission des échantillons issus de la zone non absorbante (hors de l'oeuf) et provenant de la zone absorbante (dans l'oeuf) obtenus à 77K avec un spectromètre à transformée de fourier FTIR.

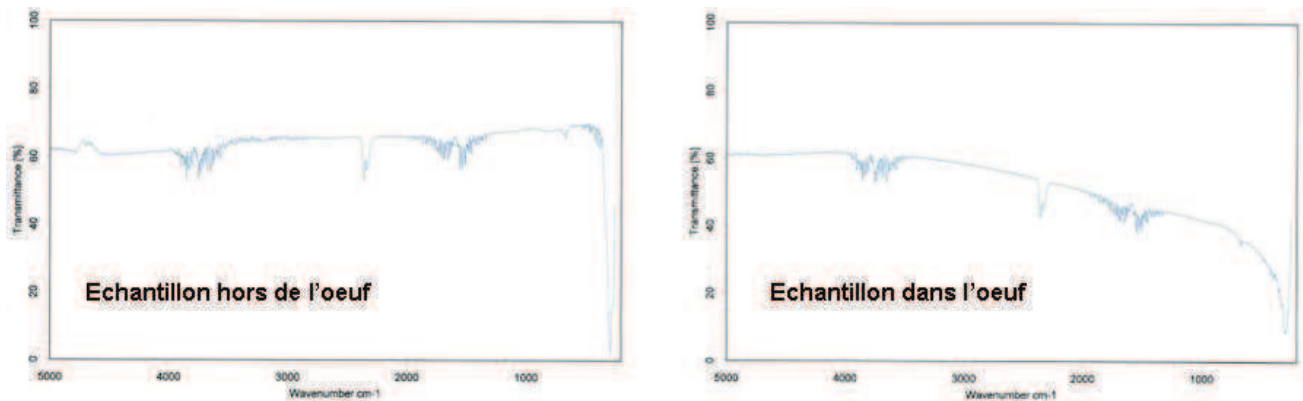


FIGURE 4.22 – Spectres de transmission de l'échantillon hors de l'oeuf et dans l'oeuf

On observe assez clairement une coupure franche vers  $940 \text{ cm}^{-1}$  ( $10.6 \mu\text{m}$ ) sur le spectre de l'échantillon hors oeuf. Celui ci devient donc absorbant pour des longueurs d'onde supérieures à  $10.6 \mu\text{m}$  alors que l'échantillon dans l'oeuf absorbe dès  $2.94 \mu\text{m}$  ( $< 3400 \text{ cm}^{-1}$ ) comme le montre la diminution de sa transmission dès  $3400 \text{ cm}^{-1}$  sur le spectre associé. Or, comme il a été illustré dans le chapitre 1, une corrélation a été mise en évidence entre la transmission IR et la concentration en impuretés mesurées dans le matériau [63]. Une chute significative de la transmittance a été observée dans la littérature lorsqu'on augmente la concentration de porteurs dans le matériau. Aussi, l'identification de ces impuretés est primordiale pour s'affranchir de ce phénomène anormal d'absorption à faible longueur d'onde.

Par ailleurs, il a été remarqué que cette zone, généralement située au coeur du lingot est présente lorsque la croissance se fait dans des conditions de contre-pression en Cd faible. Cette zone disparaît lorsque la croissance est effectuée à forte pression  $P_4$  puis diminuée à une pression  $P_3$  telle que  $P_3 < P_4$  pendant un recuit à haute température  $\approx 1000\text{C}$ . Par ailleurs, si la pression reste ensuite fixée autour de  $P_4$ , un phénomène d'inclusion de Cd dans le réseau se produit, créant des amas ponctuels de Cd.

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à cette zone absorbante très gênante pour l'utilisation du CdZnTe comme substrat dans les détecteurs infrarouge à base de CdHgTe. Pour cela, nous avons comparé les spectres d'un échantillon provenant de la zone absorbante qu'on appellera "échantillon dans l'oeuf", un échantillon provenant du même lingot mais hors de la zone de l'oeuf, "échantillon hors de l'oeuf" et l'échantillon de référence issu du commerce tel que présenté au chapitre 4.1. Nous avons mené des mesures optiques par PL dans le domaine visible dans un premier temps puis dans l'infrarouge ensuite pour tenter d'expliquer et de déterminer l'origine de cette zone absorbante.



### 4.3.1 Mesures dans le visible

La comparaison des spectres de PL de l'échantillon "hors de l'oeuf" ( identique aux spectres réalisés dans le four V), "dans l'oeuf", et référence est présentée dans la figure 4.23. Ces spectres ont été réalisés sur le même banc expérimental avec une puissance d'excitation de  $0.2 \text{ W. cm}^{-2}$ .

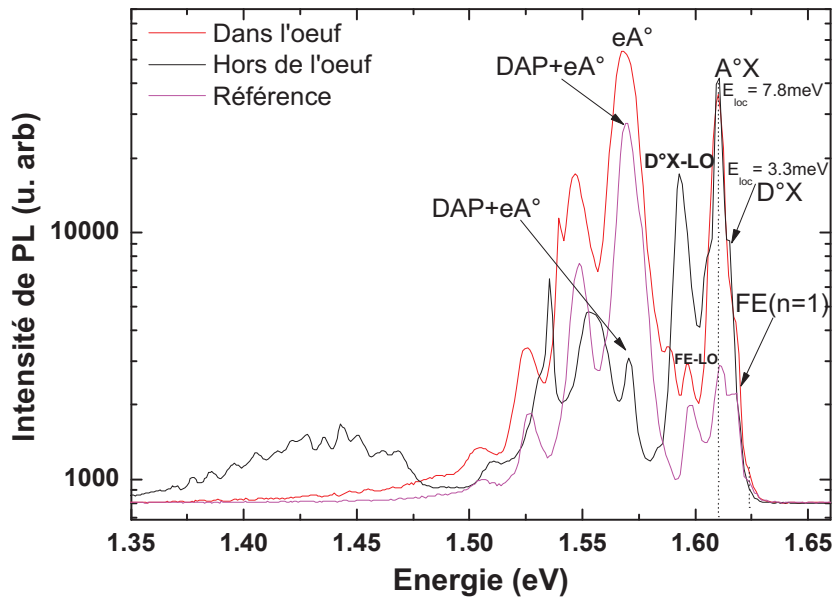


FIGURE 4.23 – Comparaison des spectres de PL des échantillons dans l'oeuf, hors de l'oeuf, et référence

L'une des premières différences frappante est l'absence de bande de défauts profonds entre 1.35eV et 1.48eV sur l'échantillon dans l'oeuf, comme pour l'échantillon de référence. La zone de DAP semble similaire pour l'échantillon dans l'oeuf et l'échantillon de référence. Cependant, l'étude en température de l'échantillon dans l'oeuf présentée dans la figure 4.24 nous permet d'identifier précisément le pic à 1.5682eV.

#### Etude de l'échantillon dans l'oeuf

En effet, comme le montre la figure 4.25, la position du pic à 1.5682eV à 10K se décale vers les hautes énergies avec l'augmentation de la température jusqu'à 45K. Puis la position du pic suit l'évolution théorique du gap (modèle de Varshni [6]) avec la température. Ce comportement laisse penser que ce pic est associé à une recombinaison DAP à basse température suivie d'une transition  $eA^\circ$  vers 30K après ionisation du niveau donneur.

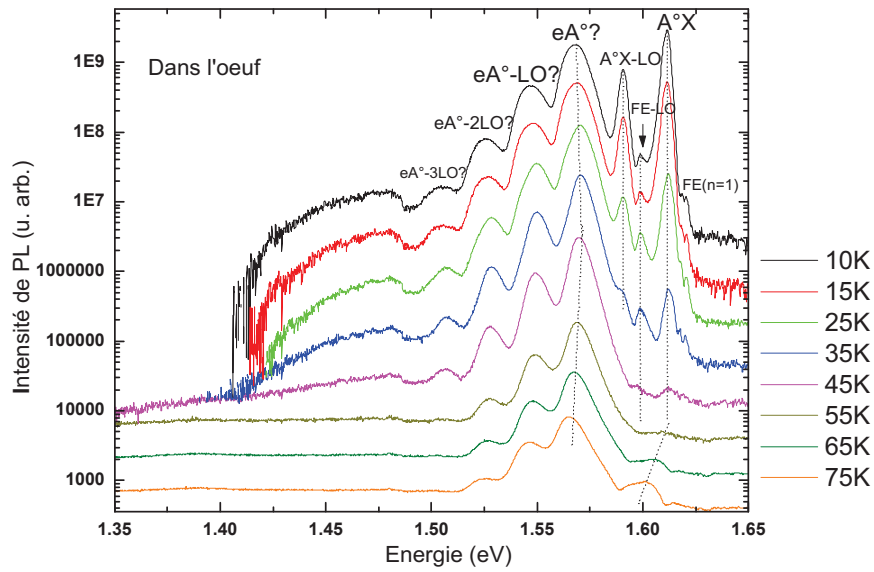


FIGURE 4.24 – Etude en température de l'échantillon dans l'oeuf

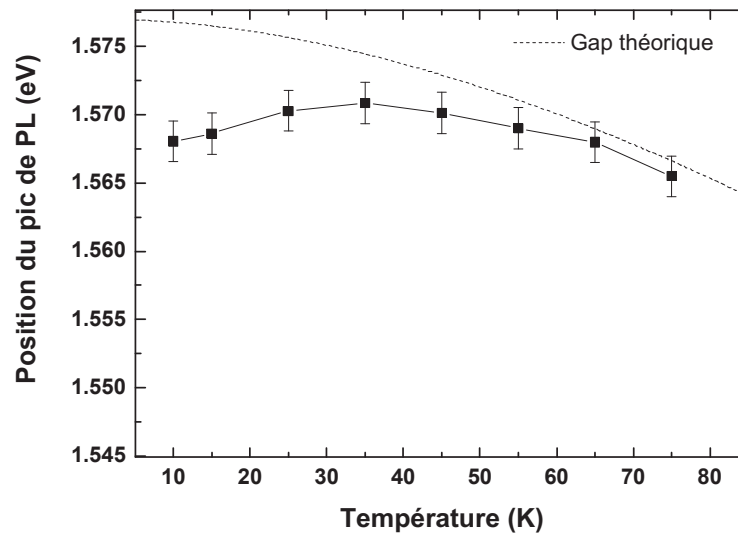


FIGURE 4.25 – Evolution de la position du pic à 1.5682 (10K) avec la température dans l'échantillon dans l'oeuf

### Etude de l'échantillon hors de l'oeuf

Pour plus de résolution et afin de modéliser la bande profonde de l'échantillon hors de l'oeuf, le spectre de PL présenté dans la figure 4.26 a été réalisé sur un autre banc expérimental avec un réseau de 600 traits.

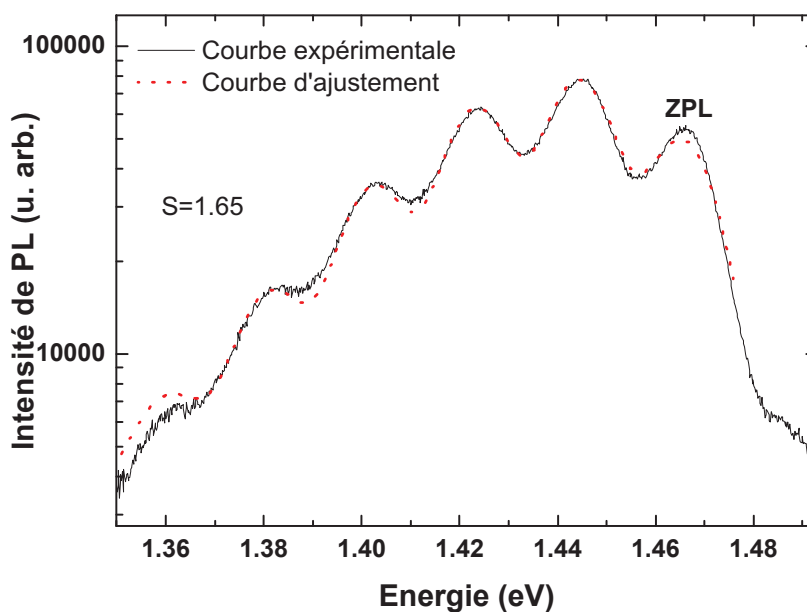


FIGURE 4.26 – Modélisation de la bande de défauts profonds de l'échantillon hors de l'oeuf

La modélisation de cette bande sur l'échantillon hors de l'oeuf présentée dans la figure 4.26 donne une constante de Huang-Rhys  $S=1.67\text{eV}$  proche de 2 avec une position de la ZPL à  $1.47\text{eV}$ . Elle est donc caractéristique des complexes accepteurs centres A ( $V_{Cd} - D$ ) [94].

L'échantillon hors de l'oeuf présente des recombinaisons DAP- $eA^\circ$  où la recombinaison DAP diminue en intensité avec la température et l'augmentation de l'intensité de la transition  $eA^\circ$  (cf. figure 4.27).

L'évolution de l'intensité de chacun de ces 2 pics en fonction de la température est tracée dans la figure 4.28. On observe la diminution de l'intensité du pic de PL associé à la DAP jusqu'à  $25\text{K}$  où le donneur est ionisé. L'intensité du pic associé à la transition  $eA^\circ$  augmente jusqu'à  $35\text{K}$  puis se met à chuter avec l'ionisation du niveau accepteur avec la température. Par ailleurs, la transition  $eA^\circ$  est à plus basse énergie que celle mesurée sur l'échantillon dans l'oeuf, ce qui montre que ce n'est pas la même impureté acceptrice sur laquelle vient se recombinaison un électron de la bande de conduction. Ses DAP sont de même plus profondes que celles sur l'échantillon de référence. L'énergie du donneur impliqué est de  $9\text{meV}$  et l'accepteur est  $66\text{meV}$ .

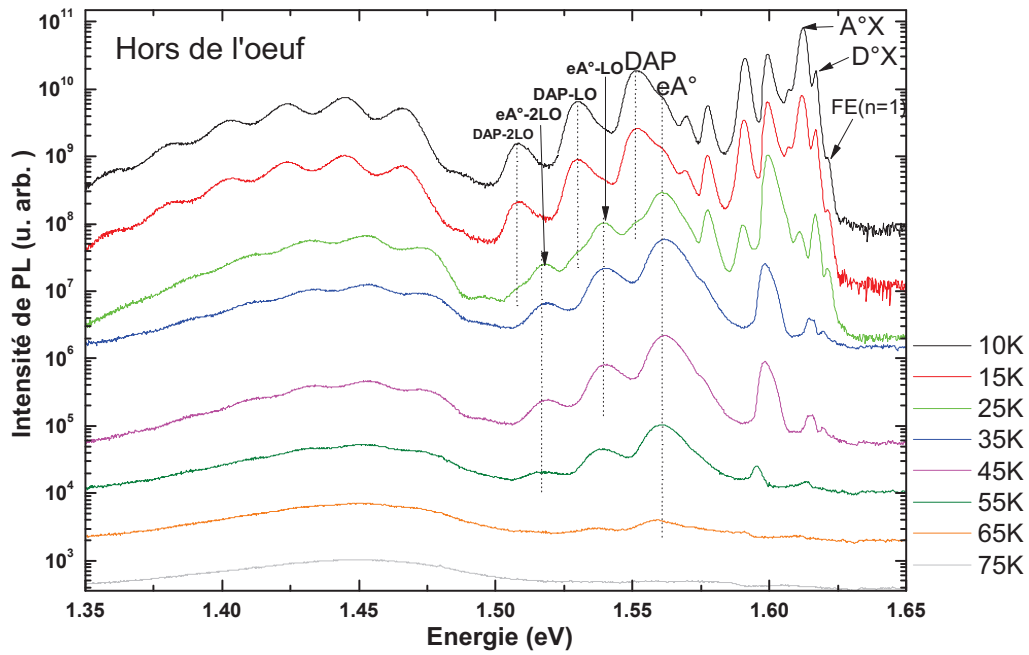
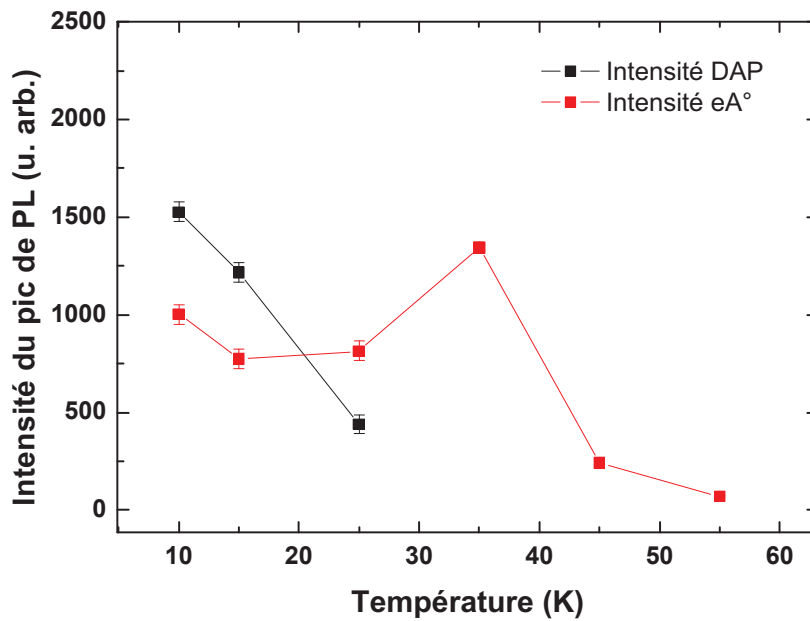


FIGURE 4.27 – Etude en température de l'échantillon hors de l'oeuf

FIGURE 4.28 – Evolution de l'intensité des pics attribués à une transition DAP et  $eA^\circ$  avec la température dans l'échantillon hors de l'oeuf

Comme le montre la figure 4.29, l'échantillon hors oeuf est en fait identique à ceux issus du four V dont le lingot ne présentait pas de zone absorbante à l'IR. Cet échantillon hors de l'oeuf a donc comme impureté acceptrice une impureté non identifiée, et comme donneur à 9meV de la bande de conduction des atomes alcalins en site interstitiel, d'après nos résultats précédents.

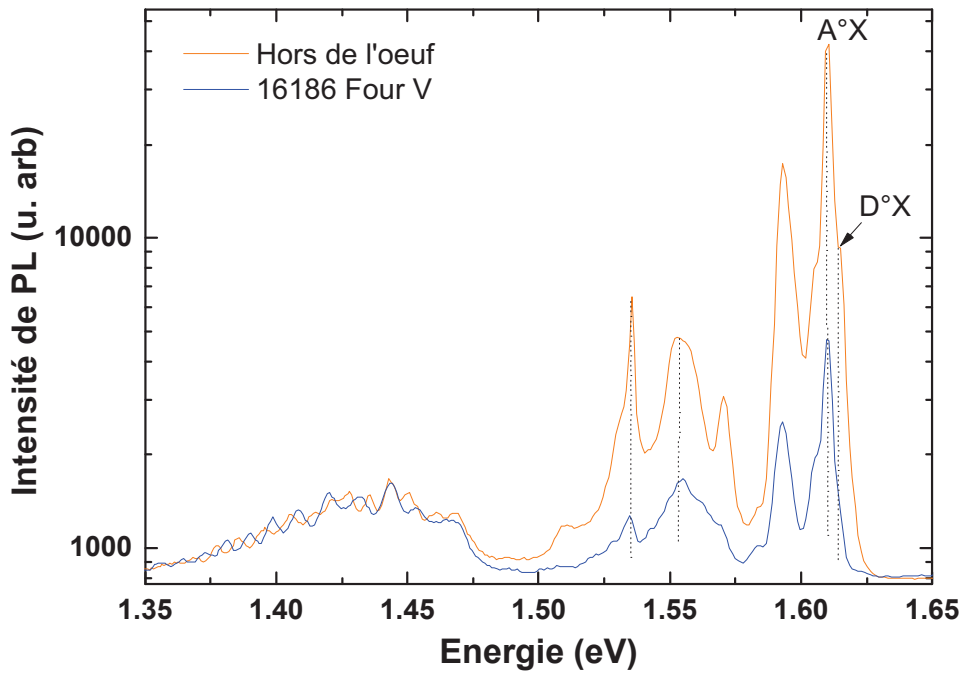


FIGURE 4.29 – Comparaison des spectres de PL de l'échantillon hors de l'oeuf et d'un échantillon issu du four V

### Conclusion partielle

La comparaison du bord de bande excitonique des 3 échantillons, dans l'oeuf, hors de l'oeuf et l'échantillon de référence montre que l'échantillon dans l'oeuf ne présente pas de recombinaison  $D^{\circ}X$ , comme pour l'échantillon de référence. L'échantillon hors oeuf présente lui une transition  $D^{\circ}X$  avec une énergie de localisation de l'exciton d'environ 3.3meV. Ce niveau donneur est certainement lié soit à des interstitiels de Li ou Na soit à du chlore Cl comme supposé précédemment pour les échantillons du four V présentant cette  $D^{\circ}X$  avec une énergie de localisation similaire. La raie excitonique  $A^{\circ}X$  est plus intense sur l'échantillon dans l'oeuf, comparée à celui de l'échantillon de référence ce qui tend à montrer une concentration plus importante d'impuretés acceptrices liées à la lacune de Cd dans l'oeuf. Les DAP profondes mesurées sur l'échantillon hors de l'oeuf sont associées à des centres A ( $V_{Cd} - D$ ) comme pour les échantillons issus du four V.

Ces premières mesures dans le domaine visible nous ont permises de mettre en avant les points suivants : l'échantillon dans l'oeuf ne présente pas de bande de défauts profonds entre 1.35eV-1.50eV comme l'échantillon de référence. L'échantillon dans l'oeuf présente une transition  $eA^{\circ}$  à moyenne énergie, plus profonde que celle observée sur l'échantillon de référence ainsi que l'échantillon hors oeuf. Enfin, le

bord de bande des échantillons dans l'oeuf et l'échantillon de référence est similaire puisque leur spectre de PL respectif ne présente aucune transition D°X, contrairement à l'échantillon hors de l'oeuf.

Des mesures dans l'infrarouge pour mesurer les transitions à plus basse énergie ont été effectuées afin de compléter ces premières observations.

### 4.3.2 Mesures dans l'infrarouge

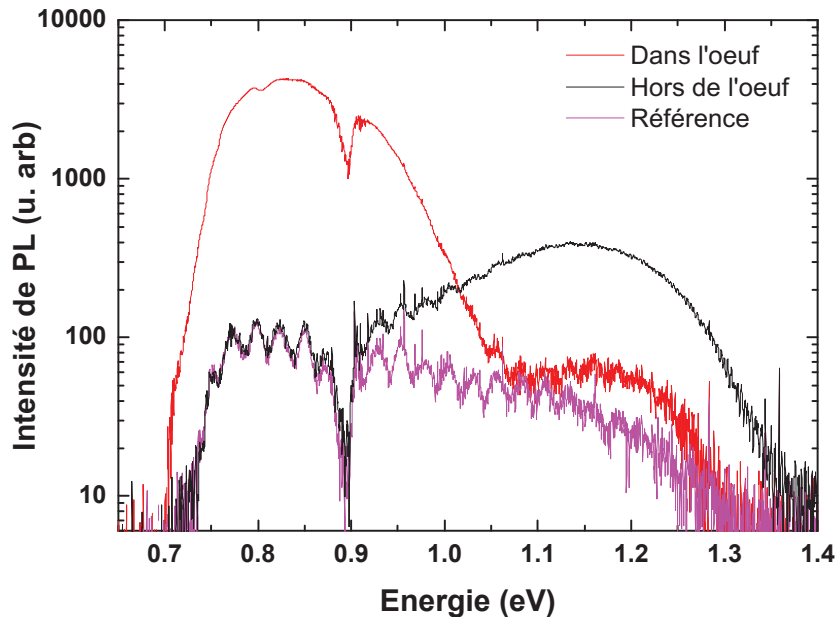


FIGURE 4.30 – Comparaison des spectres de PL IR de l'échantillon dans l'oeuf, hors de l'oeuf et référence à 2K

La figure 4.30 présente la comparaison des spectres de PL des échantillons dans l'oeuf, hors oeuf et référence dans l'infrarouge. Ces mesures ont été obtenues sur le banc de PL IR que nous avons présenté précédemment dans le chapitre 2 et 3 pour l'étude du CdHgTe.

Le spectre de l'échantillon dans l'oeuf a la particularité de présenter une large bande dominante autour de 0.9 eV (entre 0.7eV et 1.05eV) qui est absente sur le spectre de l'échantillon hors de l'oeuf et référence. Ceci nous laisse penser que cette bande est à l'origine de l'absorption du rayonnement infrarouge. Sobiesierski et al [165] mesurèrent par PL des échantillons de CdTe non dopés intentionnellement de type p ayant subi différentes attaques chimiques à la surface. Ils complétèrent leur étude par des mesures de photoémission de rayons X (XPS) pour observer la stoechiométrie de surface pour chaque traitement chimique. Ils mesurèrent par PL l'augmentation de l'intensité relative d'une bande d'émission vers 0.9eV après un traitement chimique de la surface à base de Brome/Méthanol. Les mesures XPS montrent qu'après cette attaque chimique, l'échantillon est pauvre en Cd. Aussi, ces mesures semblent montrer que la bande vers 0.9eV est associée à un manque de Cd. De plus, Kulkarni et al [166] observèrent une bande de PL vers 0.85eV sur un échantillon de CdZnTe ayant subi un recuit sous vide à 650°C pendant 6h. Des mesures de transmission ont montré que cet échantillon était moins transparent à l'IR que ceux n'ayant pas subi ce recuit. On peut donc supposer que cette bande de PL vers 0.9eV

présente exclusivement sur l'échantillon dans l'oeuf est liée à la lacune de Cd, et serait responsable de la zone absorbante à l'IR. Plus précisément, nous attribuons cette bande à 0.9 eV à une transition DAP entre la lacune de Cd comme niveau accepteur et un niveau donneur très profond. Ces niveaux très profonds pourraient être dus à la présence d'antisites de Te ( $Te_{Cd}$ ) qui sont des défauts de type donneur. En effet, ce défaut est très profond, environ 650meV-750meV en dessous de la bande de conduction dans son état doublement ionisé  $Te_{Cd}^{++}$  [167]. De plus, la présence de lacunes de Cd dans le matériau pourrait favoriser le positionnement des atomes de Te en site Cd. Ainsi, l'absorption dans l'infrarouge pour cette zone dans l'oeuf serait liée à la présence de lacunes de Cd et d'antisites de tellure.

Par ailleurs, l'échantillon hors de l'oeuf présente lui une large bande intense à plus haute énergie autour de 1.1eV. Or, cette bande d'émission domine les spectres de PL des échantillons dont la surface présente un manque de Te d'après les mesures de PL et d'XPS de Sobiesierski et al [165]. De même Bryant et al [168] mesurèrent les spectres de PL d'échantillons de CdTe avant et après bombardement d'électrons. Ils observèrent un renforcement de l'intensité de la bande de PL à 1.1eV après la radiation qu'ils attribuèrent à un défaut de Te. Aussi, ceci nous laisse penser que cette bande à 1.1eV qui domine le spectre de PL de l'échantillon hors oeuf pourrait être liée à la lacune de Te. On peut aussi constater que cette bande à 1.1eV est absente de l'échantillon dans l'oeuf. Les différences entre la zone dans l'oeuf et hors oeuf seraient liées à une différence de stoechiométrie entre les deux zones : la zone dans l'oeuf serait plus riche en Te ce qui entraîne la présence d'antisites de Te, alors que la zone hors de l'oeuf est plus pauvre Te, d'où la présence de lacunes de Te.

### 4.3.3 Mesures par spectrométrie de masse

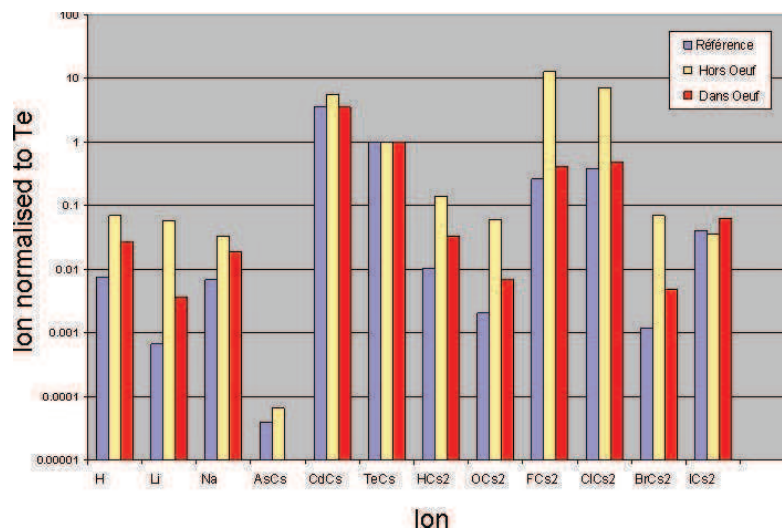


FIGURE 4.31 – Intensités des signaux associés aux différentes espèces (ions) mesurées par spectrométrie de masse TOFSIMS dans les échantillons de référence, hors de l'oeuf et dans l'oeuf. Les ions incidents utilisés pour abraiser la surface sont des ions  $Cs^+$  et les intensités ont été normalisées par rapport à celle associée au Te.

Des mesures complémentaires par spectrométrie de masse, plus précisément de TOFSIMS (Time of flight, technique basée sur le temps de déplacement des particules) ont été réalisées sur l'échantillon de référence, hors de l'oeuf et dans l'oeuf (cf. figure 4.31). Les valeurs présentées en ordonnée sur le graphe correspondent aux intensités mesurées normalisées par rapport à l'intensité du signal associé au Te. En comparant les signaux des ions positifs mesurés, on constate qu'il y a une quantité plus importante d'alcalins Li et Na dans l'échantillon hors de l'oeuf que dans l'échantillon de référence et l'échantillon

dans l'oeuf. On peut alors supposer que ces impuretés alcalines initialement présentes dans la charge solide de CdZnTe synthétisée dans l'ampoule de quartz au laboratoire (cf. partie 4.2.2.) vont diffuser pendant la phase de croissance plus facilement sur les bords du lingot et non au centre. De même, l'échantillon hors de l'oeuf présente des intensités de signaux associés aux ions F, Cl, Br, O, H 20 fois plus importante que celles mesurées sur les échantillons dans l'oeuf et référence. On constate ainsi que les impuretés se répartissent sur les bords du lingot, hors de la zone absorbante qui est plutôt au coeur du lingot. Ceci corrobore nos résultats de PL où nous avons observé la présence d'une D<sup>o</sup>X liée soit à du Cl soit à des alcalins en site interstitiels exclusivement sur l'échantillon hors de l'oeuf.

#### 4.3.4 Mesures par microscopie infrarouge

Les échantillons dans l'oeuf, hors de l'oeuf et référence ont été observés au microscope IR afin de compléter les caractérisations précédentes.

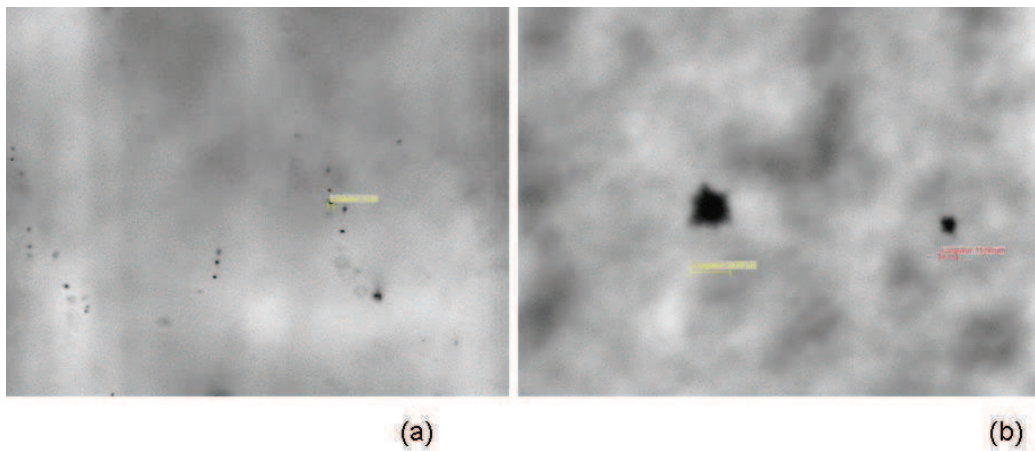


FIGURE 4.32 – Images obtenues par microscopie IR des échantillons (a) dans l'oeuf et (b) hors de l'oeuf

La figure 4.32 montre la comparaison des défauts observés sur l'échantillon dans l'oeuf (cf. figure 4.32(a)) et sur hors de l'oeuf (cf. figure 4.32 (b)). On constate que l'échantillon dans l'oeuf présente plusieurs défauts de petite taille ( $3\text{-}5\mu\text{m}$ ) dont l'origine ne peut pas être déterminée avec certitude. L'échantillon hors de l'oeuf présente des défauts de grosse taille (environ  $35\mu\text{m}$ ) en forme d'étoile caractéristique des inclusions de Cd (cf. chapitre 1).

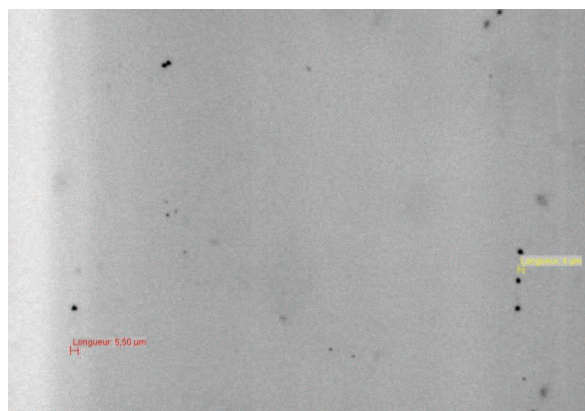


FIGURE 4.33 – Image obtenue par microscopie IR de l'échantillon de référence



Or, comme le montre la figure 4.33, l'échantillon de référence présente les mêmes défauts de petites tailles ( $3\text{-}5\mu\text{m}$ ) que l'échantillon dans l'oeuf. On pourrait alors faire le lien entre la présence de recombinaisons liées aux centres A (lacune de Cd complexée) exclusivement sur l'échantillon hors de l'oeuf et la présence de ces grosses inclusions de Cd visibles par microscopie IR. En effet, comme précisé dans le chapitre 1, les inclusions de Cd sont des volumes de liquide emprisonnés dans le cristal. Le désordre alors crée dans le réseau cristallin permet aux alcalins de l'ampoule de quartz de s'insérer dans le cristal en site interstitiel menant alors à la présence de niveaux donneurs responsables de la transition excitonique D°X.

## 4.4 Discussion

Le tableau 4.5 récapitule les positions des transitions mesurées par PL ainsi que les énergies d'ionisations associées.

Echantillon	A°X	D°X	DAP	eA°	$E_D$	$E_A$	Centres A	PL 1.12eV	PL 0.87eV
Dans l'oeuf	7.8meV	non	non	1.56827	-	-	non	non	oui
Hors oeuf	7.8meV	3.5meV	1.5504	1.5603	9meV	66meV	oui	oui	non
Ref	7.8meV	non	1.5690	1.5760	7meV	50.5meV	non	non	non

TABLE 4.5 – Tableau récapitulatif des positions des pics de PL mesurés et des énergies associées mesurées sur les spectres de PL des échantillons dans l'oeuf, hors de l'oeuf et référence dans le visible et l'IR

L'échantillon référence et l'échantillon dans l'oeuf n'ont pas de DAP profondes de type centres A ( $V_{Cd} - D$ ) autour de 1.45eV. De plus, leur spectre de PL ne présente pas de transition D°X contrairement à l'échantillon hors de l'oeuf. Nous attribuons donc la transition A°X d'énergie de localisation 7.8meV à un exciton lié à la lacune de Cd ( $V_{Cd}^-$ ), et la transition D°X d'énergie de localisation 3.5meV à des atomes d'impuretés alcalines Na ou Li en site interstitiel  $Li_i$ ,  $Na_i$ . Ces niveaux donneurs présents seulement sur l'échantillon hors de l'oeuf permettent la complexation de la lacune de Cd, et forment ainsi les complexes centres A ( $V_{Cd} - D$ ) observés sur l'échantillon hors de l'oeuf à 1.465eV.

On peut de plus supposer que lors de la croissance à haute température, les impuretés de type alcalins (Li, Na) présentes dans la charge solide de CdZnTe synthétisée diffusent dans le matériau mais pas jusqu'au centre du lingot. Aussi, on trouve au centre du lingot la zone absorbante où il n'y a pas de centres A (pas de complexation possible pour la lacune de Cd). Par contre, cette zone d'oeuf présente une bande de PL autour de 0.9eV.

Cette transition à 0.9eV est spécifique au spectre de l'échantillon dans l'oeuf. Aussi, nous pensons que cette bande est associée à un défaut ou une impureté qui rend l'échantillon absorbant au rayonnement infrarouge. Plus précisément, d'après les mesures de stoechiométrie de surface corrélées à des mesures de PL présentes dans la littérature [165], nous pensons que la bande d'émission à 0.9eV mesurée uniquement sur l'échantillon dans l'oeuf pourrait être associée à la lacune de Cd et serait responsable de l'absorption du rayonnement infrarouge. Plus précisément, cette bande de PL peut être attribuée à une transition DAP entre la lacune de Cd et un niveau donneur profond associé à des antisites de Te ( $Te_{Cd}^{++}$ ).

L'échantillon hors de l'oeuf présente par ailleurs une bande d'émission vers 1.1eV probablement liée à la lacune de Te, défaut qui n'entraîne pas d'absorption dans l'IR. La formation de lacunes de Te peut par ailleurs être associée à la présence d'inclusions de Cd dans le cristal qui perturbent le réseau cristallin. Or, cette bande à 1.1 eV est absente sur le spectre de PL de l'échantillon dans l'oeuf. C'est pourquoi nous pensons que la zone absorbante au rayonnement infrarouge est liée à un écart de stoechiométrie : la zone dans l'oeuf serait plus riche en Te ce qui entraîne la présence d'antisites de Te, alors que la zone hors de l'oeuf serait plus pauvre en Te, d'où la présence de lacunes de Te.

De plus, nous avons observé les zones de DAP des échantillons hors de l'oeuf, dans l'oeuf et référence. Celles-ci font intervenir différentes impuretés. En effet, sur l'échantillon hors de l'oeuf, la transition DAP moyenne se fait entre un niveau accepteur non identifié à 66meV de la bande de valence et un alcalin en interstitiel  $Li_i$ ,  $Na_i$  impureté donneuse à 9meV de la bande de conduction. Dans l'échantillon dans l'oeuf, seule une transition  $eA^\circ$  est observée entre un électron de la bande de conduction et la lacune de Cd dans son 1er état chargé  $V_{Cd}^-$  à 58meV au dessus de la bande de valence (les incertitudes de mesure dues à la largeur des pics nous laissent supposer que la lacune de Cd dans son 1er état chargé se situe entre 50 et 58meV). Enfin, l'échantillon de référence présente des transitions de paires entre la lacune de Cd à 50.5meV ( $V_{Cd^-}$ ) et un niveau donneur peu profond non identifié à 7meV de la bande de conduction. Comme précisé précédemment, les DAP profondes mesurées sur l'échantillon hors de l'oeuf font intervenir le complexe accepteur centre A ( $V_{Cd} - alcalin_i$ ) à 147meV au dessus de la bande de valence et un niveau donneur à 9 meV en dessous de la bande de conduction aussi associé aux alcalins en site interstitiel.

Les différents niveaux d'énergie des impuretés et défauts mesurés dans cette partie sont présentés dans le diagramme 4.34 avec les transitions associées.

## 4.5 Conclusion du chapitre

Comme nous l'avons précisé au début de ce chapitre, dans le cas de la technologie des détecteurs infrarouge, le CdZnTe est utilisé comme substrat pour épitaxier la couche active de CdHgTe. Ce substrat doit être de très bonne qualité cristalline : en effet toute impureté dans la couche de CdZnTe peut ensuite migrer pendant la croissance de CdHgTe dans la couche épitaxiée entraînant une diminution des performances du détecteur final. De plus, une des exigences majeures du substrat est d'être transparent au rayonnement infrarouge puisque le flux de photons que l'on veut détecter sur le dispositif final traverse en premier la couche de CdZnTe. Or, certains lingots de CdZnTe présentent une zone absorbante au rayonnement infrarouge.

Cette étude a consisté dans un premier temps à comparer les spectres de PL d'échantillons issus d'un four où la pression de Cd dans l'ampoule de croissance est contrôlée (four V) avec les spectres d'échantillons issus d'un four où cette pression n'est pas contrôlée (four H) ; ces échantillons ne présentant pas de zone absorbante à l'infrarouge. Nos mesures montrent que le four V permet une croissance plus reproductible puisque les spectres de PL des échantillons associés sont très similaires. Plus précisément, nous avons constaté que ces échantillons présentent des impuretés de type donneur qui pourraient être associées à des alcalins provenant du quartz de l'ampoule de synthèse (directement au contact du matériau CdZnTe) tels que du Li ou Na en site interstitiel polluant la charge solide initiale de CdZnTe. Le bord de bande excitonique des spectres de PL des échantillons issus du four V a révélé la présence de défaut accepteur tel que la lacune de Cd. Des DAP profondes attribuées à des centres A sont également mesurées sur ces échantillons. Par ailleurs, les 2 échantillons réalisés dans le four H présentent des spectres de PL différents. Tout d'abord, l'échantillon dont le support thermique a été modifié pour le rendre isolant thermiquement présente un spectre de PL dont l'intensité du bord de bande est très faible, le spectre étant dominé par une large bande de défauts à 1.4eV. Ceux ci pourraient être associés à de petites inclusions de Cd dégradant les propriétés optiques du matériau. Cependant le pic excitonique  $A^\circ X$  associé à la lacune de Cd n'est pas présent sur le spectre de PL de cet échantillon laissant supposer que la modification de l'environnement thermique du lingot a joué un rôle sur la présence de lacunes de Cd. L'autre échantillon réalisé dans le four H avec un support d'ampoule standard conducteur présente un spectre de PL avec une transition excitonique  $A^\circ X$  associée à la lacune de Cd seule ainsi que des DAP profonde de type centres A. Les défauts ou impuretés intervenant dans les DAP à moyenne énergie restent non identifiés.

Une deuxième partie de ce chapitre a porté sur la caractérisation de la zone absorbante à l'infrarouge en comparant 2 échantillons provenant du même lingot, un de la zone non absorbante (hors de l'oeuf) et un de la zone absorbante à l'IR (zone dans l'oeuf). Des mesures dans le domaine visible nous ont permis de mettre en valeur la présence de centres A (complexe accepteur ( $V_{Cd}$ -D) seulement sur l'échantillon hors de l'oeuf. Ces centres A sont formés par la complexation de la lacune de Cd avec des impuretés de type donneur provenant du quartz de l'ampoule (Li et Na en site interstitiels) dans laquelle est effectuée la synthèse de la charge solide initiale de CdZnTe. De plus, l'échantillon hors de l'oeuf est le seul présentant des inclusions de Cd. On peut donc supposer que les inclusions de Cd entraînent une perturbation du réseau cristallin permettant l'incorporation d'impuretés de type donneur dans le cristal telles que des alcalins présents dans la charge solide de CdZnTe et migrant en sites interstitiels pendant la phase de croissance. De plus, une bande à 1.1eV est mesurée sur le spectre de PL de l'échantillon hors de l'oeuf que nous avons associée à une transition DAP faisant intervenir la lacune de Te et un niveau accepteur  $A_1$  non identifié. Ces impuretés et défauts n'entraînent pas d'absorption du rayonnement IR.

L'échantillon dans l'oeuf, zone absorbante au rayonnement infrarouge est dépourvu d'impuretés alcalines de type donneur. Par contre, des mesures à plus basse énergie ont révélé la présence d'une large émission de PL vers 0.9eV que nous avons associée à une DAP entre la lacune de Cd et un niveau donneur profond lié à des antisites de Te  $Te_{Cd}^{++}$ . Nous pensons que l'absorption du rayonnement IR est due à la présence de la lacune de Cd et d'antisites de Te. Plus particulièrement, l'absorption du rayonnement infrarouge serait liée à un excès de Te dans la zone dans l'oeuf contrairement à la zone hors de l'oeuf qui présente plutôt un défaut de Te. L'échantillon de référence, non absorbant à l'IR ne présente ni de centre A ni d'émission à 0.9eV ou 1.1eV mais une transition excitonique  $A^*X$  liée à la lacune de Cd seule de faible intensité.

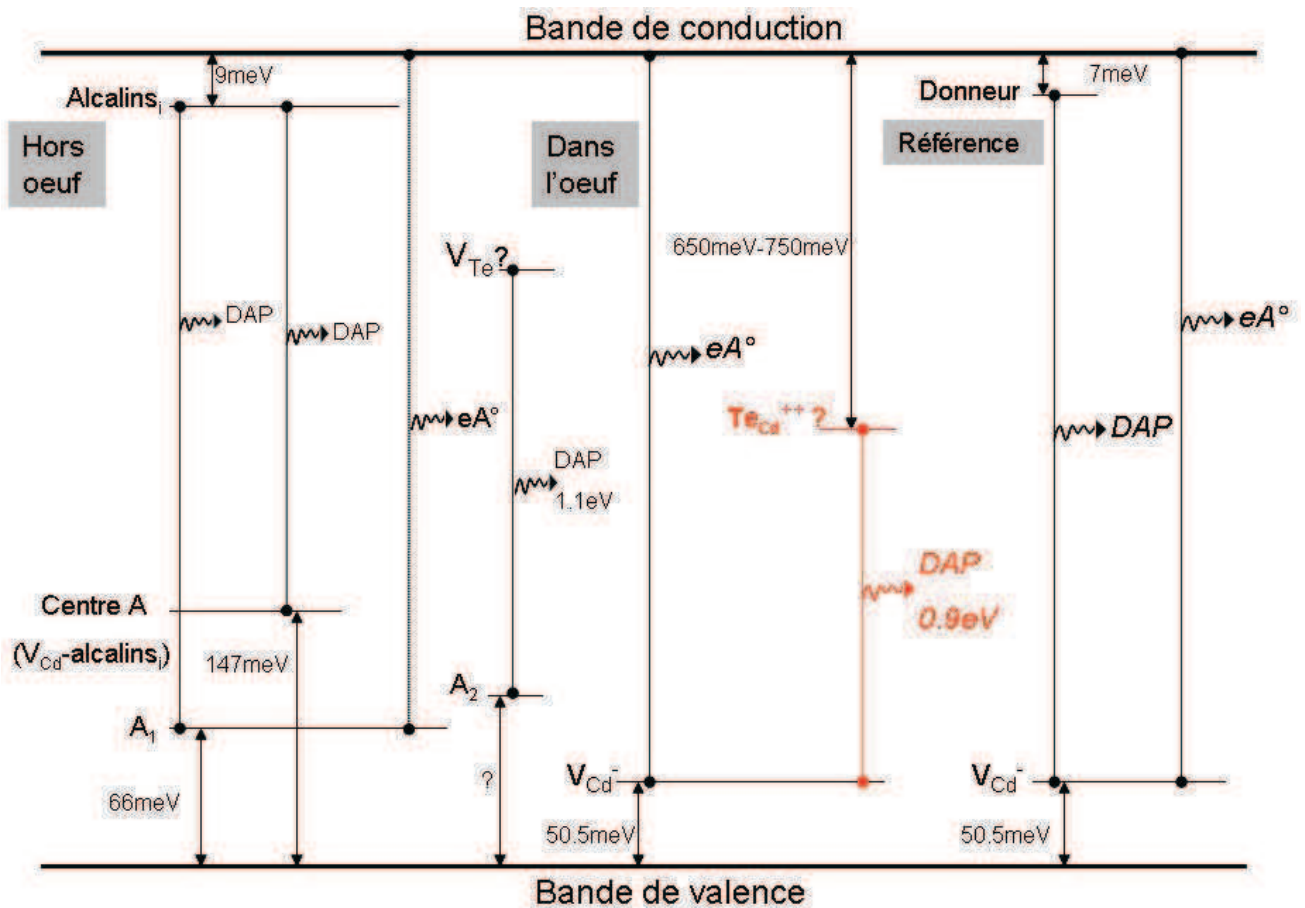


FIGURE 4.34 – Diagramme d'énergie des différents niveaux d'impuretés et défauts mesurés dans les couches de CdZnTe hors de l'oeuf, dans l'oeuf et dans l'échantillon de référence. Transitions électroniques associées.



## Chapitre 5

# CdS polycristallin, dopants et impuretés

Comme présenté dans le chapitre 1, le CdS polycristallin est utilisé comme couche fenêtre dans les cellules solaires à base de CdTe. Il est naturellement de type n de par la présence de lacunes de soufre, défaut double donneur  $V_S^{2-}$ , alors que le CdTe est de type p du fait de lacunes de cadmium [70]. Aussi, l'hétérojonction CdS/CdTe est l'interface de conversion d'énergie dans le système photovoltaïque. Différentes méthodes de dépôt ont été étudiées pour la préparation de cellules solaires efficaces. Les plus utilisées sont la technique par bain chimique (CBD) et la sublimation (CSS). Le meilleur rendement sur des cellules solaires de faible superficie à base de CdTe a été obtenu par l'institut de recherche américain NREL (National Renewable Energy Laboratory) en utilisant des couches de CdS déposées par CBD. Le record d'efficacité de conversion lumière-tension mesuré est alors de 16.5% [68]. On sait que les propriétés structurales et électriques des cellules solaires donc leurs performances finales sont étroitement liées à la qualité de la couche de CdS, en particulier aux conditions de croissance ainsi qu'aux recuits que cette dernière a subi. Romeo et al [169] par exemple ont étudié l'influence du recuit sous  $CdCl_2$  sur la taille des grains dans la couche de CdS. De même, ils comparèrent les performances de cellules solaires dont la couche de CdS a été réalisée par CBD et par HVE (High Vacuum Evaporation), une autre technique de dépôt. Ils observèrent que le traitement sous  $CdCl_2$  recristallise la couche de CdS de telle façon que les petits grains de  $0.1 \mu\text{m}$  coalescent ensemble pour former de plus gros grains de  $0.5 \mu\text{m}$  de largeur. De même, la forme des grains change après le traitement sous  $CdCl_2$  et la surface de la couche de CdS devient plus lisse. On sait que la présence d'impuretés et de défauts dans la couche de CdS entraîne la perte des porteurs photogénérés et donc inévitablement une dégradation des performances de cellules. En effet, le CdS est fortement compensé par des états accepteurs profonds. Aussi, certaines charges photogénérées dans la couche de CdS ne contribuent pas au photocourant à cause de recombinaisons radiatives ou non radiatives.

La connaissance de ces niveaux d'impuretés ou défauts est primordiale pour mieux maîtriser la qualité de la couche de CdS et par conséquent l'efficacité de la cellule solaire. Or, les niveaux d'énergie auxquels se situent les différentes impuretés et défauts dans le CdS sont encore mal connus comme le montre la littérature.

C'est pourquoi, dans cette partie, nous avons étudié la couche de CdS polycristalline par PL. Cette technique nous permet de sonder optiquement les centres de recombinaison dans le CdS. De cette façon, on peut remonter aux niveaux d'énergies dans le gap auxquels ces centres de recombinaisons se trouvent et qui sont associés aux impuretés ou défauts présents dans le matériau. Plus précisément, nous avons étudié optiquement l'évolution de la couche de CdS suivant la méthode de dépôt utilisée ainsi que les recuits mis en oeuvre. Nous présentons donc dans cette partie une étude comparative de PL de couches de CdS polycristallin déposées par CBD et des couches déposées par CSS sous différentes atmosphères et ayant subi différents recuits après dépôt.

Il faut noter que l'activité sur le photovoltaïque au laboratoire a été stoppée pendant le déroulement des analyses et mesures. Aussi, des échantillons réalisés dans des conditions bien définies auraient pu faire l'objet de mesures complémentaires, notamment des mesures de diffraction de rayons X pour étudier la qualité structurale ainsi que des mesures des performances des cellules finales, mais celles-ci n'ont pas pu être effectuées. Néanmoins, des résultats pertinents ont pu être obtenus et méritent d'être présentés dans ce mémoire de thèse.

## 5.1 Couches de CdS réalisées par bain chimique (Chemical Bath Deposition)

Pour les détails de la technique de dépôt, on se reportera au chapitre 1.

### 5.1.1 Echantillons étudiés

Les couches de CdS polycristallin étudiées sont d'environ 100nm d'épaisseur et ont été déposées directement sur du verre borosilicate sans couche de TCO afin d'étudier les propriétés optiques spécifiques de la couche de CdS elle-même. Une même couche de CdS déposée par CBD à 85°C a été découpée en 4 échantillons et ceux-ci ont été comparés : un premier échantillon a été étudié as-grown, un autre a été recuit sous flux d'argon après croissance, un troisième échantillon a été recuit sous air après croissance et un dernier a été recuit sous flux d'oxygène après croissance. Les recuits sont effectués à 450°C pendant 1h.

Les mesures de PL ont été réalisées sur le banc expérimental présenté dans le chapitre 2, avec un laser Ar à 488nm doublé à 244nm.

La figure 5.1 compare les différents spectres obtenus sur des échantillons de CdS polycristallins réalisés par CBD. Les mesures ont été réalisées à 7 K avec une puissance d'excitation de  $0.1W.cm^{-2}$ . Des fonctions gaussiennes ont été utilisées pour ajuster les spectres et identifier les différentes contributions.

Il faut noter la différence entre les spectres de PL de couches de CdS polycristallin et les spectres de PL de CdS monocristallin présents dans la littérature [170, 171, 172]. En effet, nos spectres de PL diffèrent fortement de ceux de la figure 5.2 présentant des spectres de PL d'un monocristal de CdS réalisé par une méthode de sublimation et mesuré par Jeon et al [170]. Effectivement, ce CdS monocristallin présente un spectre de PL dominé par des pics intenses et fins de nature excitonique qui persistent à température ambiante. L'observation de ces excitons libres Ex(A) à 2.5511 eV (486.0 nm) et Ex(B) à 2.5707 eV (482.3 nm), et des répliques phonon associées (notées "Ex(A)-replicas" sur la figure 5.2) indique la très bonne qualité du cristal obtenu puisque l'émission du pic excitonique ne peut être observée que lorsque le couplage entre les électrons et les trous dans le matériau est important. Notons que l'énergie de liaison de l'exciton dans le CdS est de 29.4meV.

Le pic excitonique à 2.5449 eV (487.2 nm) est dû à un excès de Cd et est connu pour être une recombinaison d'un exciton lié à un donneur neutre [173]. La bande large observée à 2.0944 eV (592 nm) est associée par Jeong et al [170] à des défauts tels que des atomes de Cd en interstitiel  $Cd_i$ .

La présence d'émissions similaires observées dans la littérature sur du CdS monocristallin et dans nos mesures de PL sur des couches de CdS polycristallin sera précisée ultérieurement dans ce chapitre.

Nous allons à présent détailler les mesures de PL sur nos échantillons présentant principalement des bandes de défauts profonds.

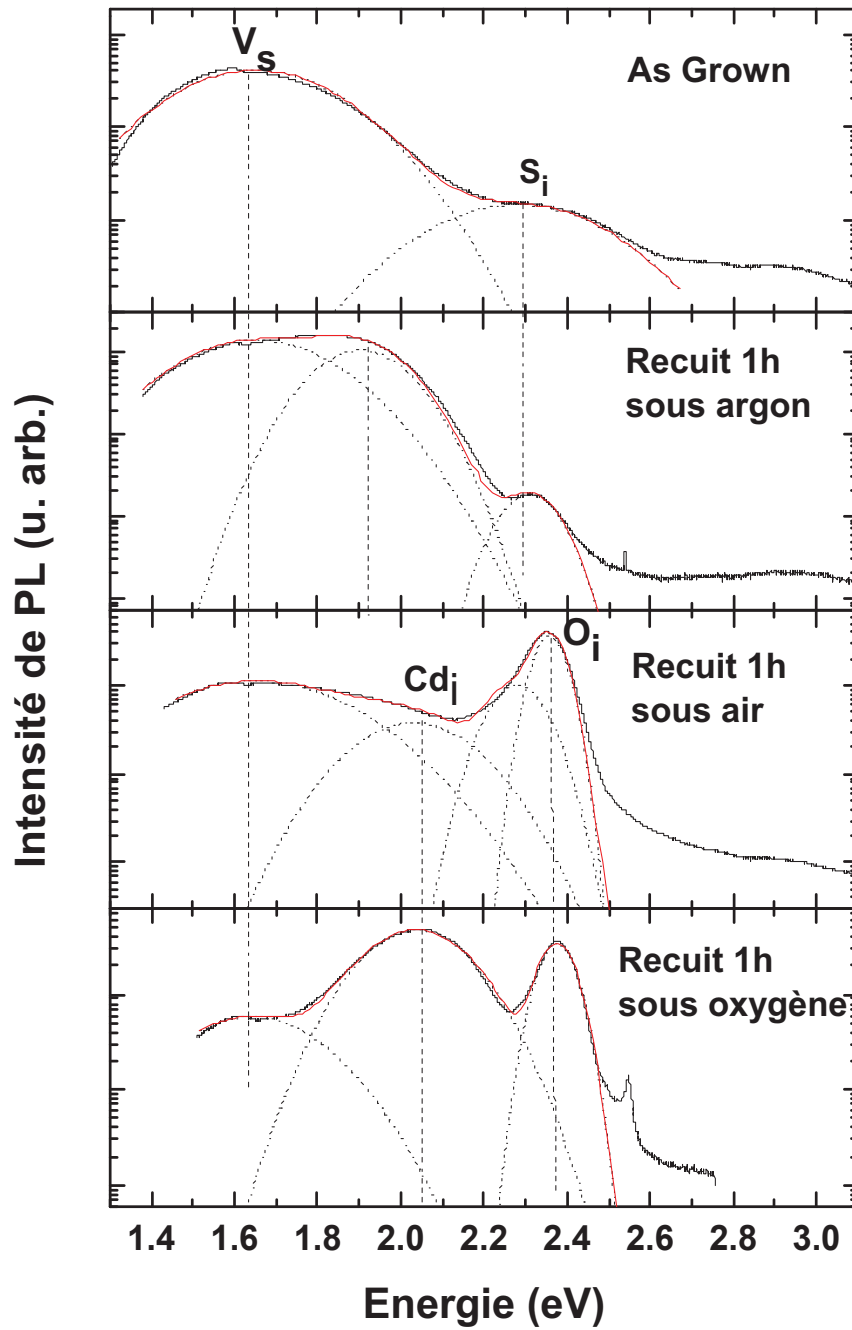


FIGURE 5.1 – Spectres de PL à 7K de couches de CdS réalisées par CBD en fonction du type de recuit. Les déconvolutions (courbes noires en pointillées) ont été réalisées par des fonctions gaussiennes, le spectre total est tracé en rouge.



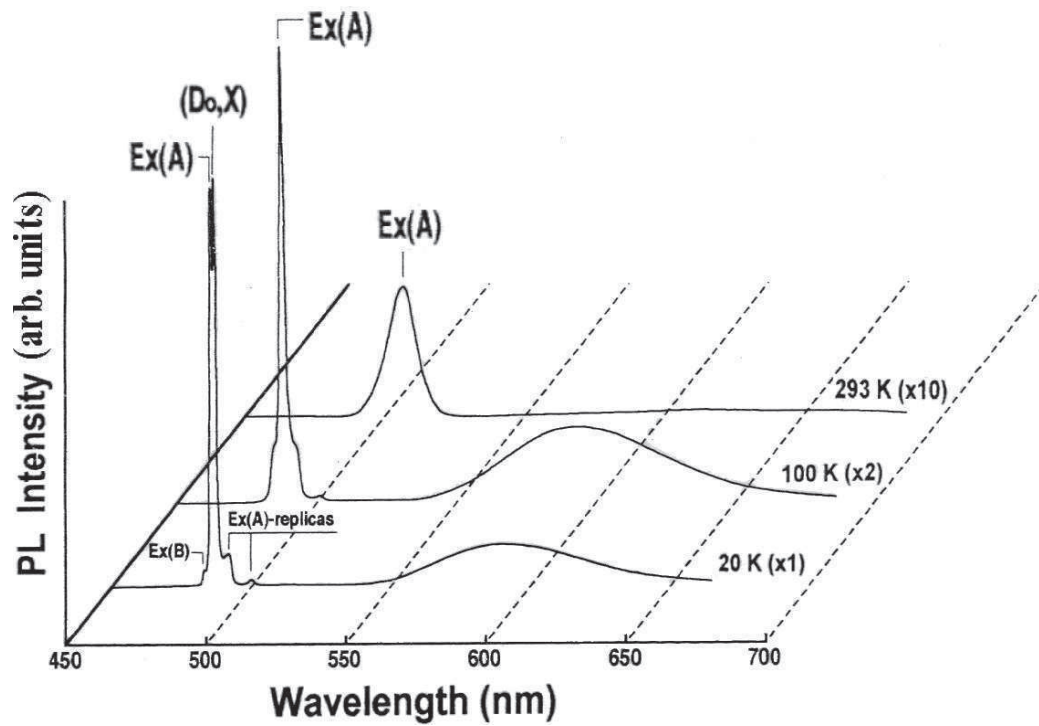


FIGURE 5.2 – Spectres de PL d'un monocristal de CdS réalisé par sublimation mesuré à différentes températures [170]].

## 5.1.1.1 Echantillon as-grown

Nous allons dans un premier temps regarder l'échantillon as-grown réalisé par CBD. Son spectre de PL est présenté dans la figure 5.1. Le spectre de PL de l'échantillon as-grown est composé de 2 pics, un centré autour de 1.65eV et un à plus haute énergie vers 2.29eV. Le pic large centré autour de 1.65eV parfois nommé bande "rouge" est bien connu de la littérature et a été associé à des défauts structurels tels que les lacunes de soufre  $V_S$ , défaut donneur double [174, 175]. Le deuxième pic à 2.29eV est clairement identifié sur le spectre de l'échantillon as-grown. Ce pic a déjà été observé dans la littérature, communément appelé bande "verte" et a été attribué à des atomes de soufre en interstitiel  $S_i$  agissant comme des niveaux accepteurs [79, 176]. Kulp et al [77] ont observé le déplacement des atomes de soufre dans le CdS en bombardant leur échantillon d'électrons. En corrélant ces mesures avec des expérience de PL et de résistivité, ils associèrent la bande "rouge" à 1.65eV aux lacunes de soufre et la bande "verte" vers 2.29eV à des atomes de soufre en sites interstitiels.

L'évolution de la position de ces différents pics de PL avec la température a été mesurée comme le montre la figure 5.3.

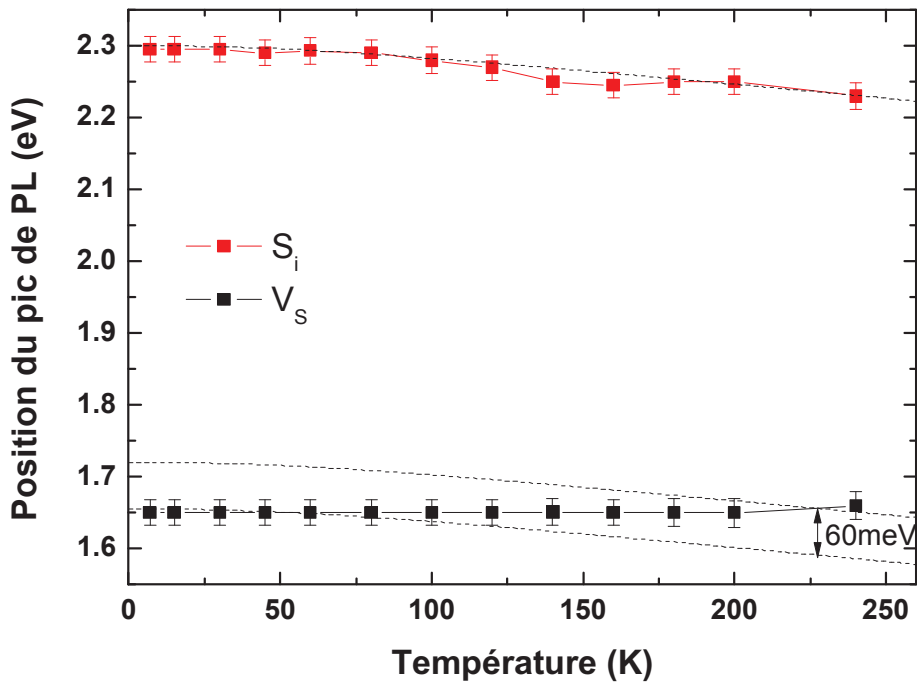


FIGURE 5.3 – Etude en température des pics de PL associés aux lacunes de soufre et aux atomes de soufre en interstitiel dans l'échantillon as-grown. La ligne en pointillés suit l'évolution du gap avec la température calculée d'après [177]

La ligne en pointillés correspond à l'évolution théorique du gap selon la relation de Pässler [177] :

$$E(T) = E(0) - \frac{\alpha\Theta}{2} \left[ \sqrt[p]{1 + \left(\frac{2T}{\Theta}\right)^p} - 1 \right] \quad (5.1)$$

où  $\alpha \equiv -\frac{dE(T)}{dT} = 0.402$  meV/K dans le cas du CdS,  $\Theta = 147$ K, et p est un coefficient représentant

la capacité du matériau à disperser les phonons,  $p \approx 2.47$ . Cette relation décrit de façon plus satisfaisante l'évolution de la bande interdite du CdS avec la température que la relation de Varshni utilisée précédemment pour le CdZnTe (cf. chapitre 4), c'est pourquoi nous l'avons privilégiée.

On constate que le pic associé aux atomes de soufre en interstitiel  $S_i$  suit l'évolution théorique du gap avec la température. Ce comportement peut nous laisser supposer que cette transition est associée à une  $eA^\circ$  où le niveau accepteur est associé aux atomes de soufre en interstitiel. Par contre, la position du pic associé aux lacunes de soufre se décale vers les hautes énergies avec la température. On peut attribuer ce comportement au passage d'une transition DAP faisant intervenir la lacune de soufre comme niveau donneur vers une transition bande -niveau  $eA^\circ$  où le niveau donneur a été ionisé avec la température. L'énergie d'ionisation correspondant à l'écart entre le gap et la position du pic de PL à 240K est d'environ 60meV d'après la figure 5.3. On note qu'il n'y a qu'un seul point à 60meV au dessus sur l'étude en température mais nous pouvons avancer ce résultat car il corrobore les études suivantes que nous allons présenter dans ce chapitre.

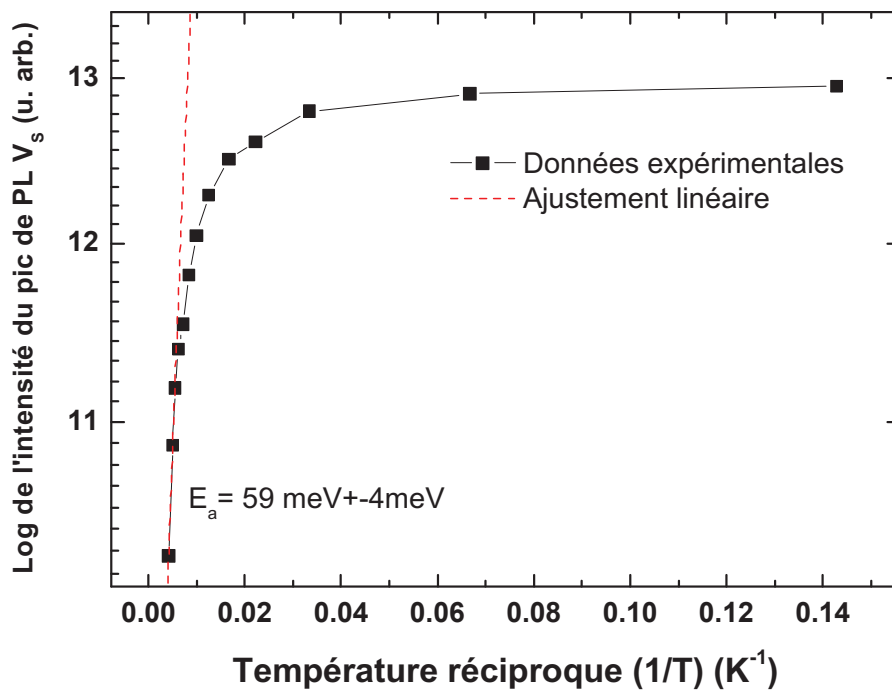


FIGURE 5.4 – Evolution de l'intensité du pic de PL associé aux lacunes de soufre en fonction de l'inverse de la température dans l'échantillon as-grown. L'ajustement a été effectué suivant une loi d'Arrhénius où  $I=I_0\exp(-E_a/k_B T)$ .

De plus, l'évolution du logarithme de l'intensité du pic de PL (aire sous la gaussienne) associé aux lacunes de soufre  $V_S$  a été tracée en fonction de l'inverse de la température comme illustré dans la figure 5.4. D'après la loi d'Arrhénius où  $I=I_0\exp(-E_a/k_B T)$ , l'ajustement linéaire des données expérimentales à haute température nous donne l'énergie d'activation du défaut ou niveau d'impureté impliqué dans la décroissance exponentielle de l'intensité de PL.

L'énergie d'activation obtenue est de 59 meV  $\pm$  4meV. On retrouve alors aux grosses incertitudes près l'énergie d'ionisation du niveau donneur associé à la lacune de soufre obtenue précédemment sur la figure

5.3. Ce niveau donneur semble ainsi être situé environ 60meV en dessous de la bande de conduction. De plus, en considérant l'énergie de gap à 7K à 2.58eV, l'énergie du niveau accepteur impliqué dans cette DAP est donnée par  $E_A = E_{gap} - E_D - E_{DAP}$ . On trouve donc un niveau accepteur  $A_1$  non identifié à 0.870eV au dessus de la bande de valence avec lequel se recombine un électron du niveau donneur associé à la lacune de soufre situé à 0.06eV en dessous de la bande de conduction.

Le schéma suivant récapitule les transitions observées par PL sur la couche de CdS réalisée par CBD as-grown, les énergies auxquelles se trouvent les niveaux et le défaut associé.

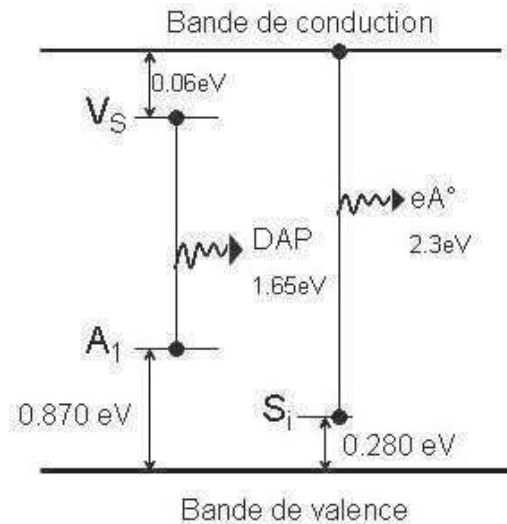


FIGURE 5.5 – Schéma récapitulatif des différentes transitions observées par PL dans l'échantillon réalisé par CBD as-grown. On considère  $E_g=2.58\text{eV}$  à 7K.

### 5.1.1.2 Echantillon recuit sous argon

On retrouve sur le spectre de l'échantillon recuit sous argon (cf. figure 5.1) la raie centrée autour de 1.65 eV et celle vers 2.3 eV. Le spectre de l'échantillon recuit sous argon présente donc les mêmes pics associés aux lacunes de soufre et interstitiels de soufre, mais un nouveau pic intermédiaire vers 1.90eV est mesuré. Cette transition n'est pas répertoriée à ce jour. L'étude en température de la position des pics de PL mesurés sur l'échantillon recuit sous argon nous permet d'obtenir d'autres informations (cf. figure 5.6). Le pic associé aux atomes de soufre en site interstitiel suit fidèlement l'évolution théorique du gap avec la température. Comme pour le cas précédent de l'échantillon as-grown, ce comportement pourrait être attribué à une transition  $eA^\circ$  avec les atomes de soufre en interstitiel comme niveau accepteur. En effet, cette transition fait intervenir un électron de la bande de conduction qui se recombine sur un niveau accepteur. Or le gap théorique du CdS diminuant avec la température, l'énergie de la transition suit cette tendance. On observe une augmentation vers les hautes énergies de la position du pic de PL associé aux lacunes de soufre comme constaté précédemment sur l'échantillon as grown. Le même écart de 60meV est mesuré entre le passage de la DAP vers la transition  $eA^\circ$ . Plus clairement que dans le cas de l'échantillon as-grown, ici au delà de 160K les pics associés à des DAP suivent à nouveau l'évolution du gap avec la température (cf. figure 5.6). Le même niveau accepteur profond  $A_1$  à 0.87eV au dessus de la bande de valence est ainsi impliqué dans cette DAP avec la lacune de soufre. De plus, la courbe d'ajustement de l'intensité en fonction de la température du nouveau pic de PL à 1.90eV tracée dans la figure 5.7 nous permet d'estimer l'énergie d'activation associée au pic de PL autour de  $73\text{meV}\pm 10\text{meV}$ . Cette valeur correspond aux incertitudes près à l'écart de 60meV mesuré sur l'étude en température

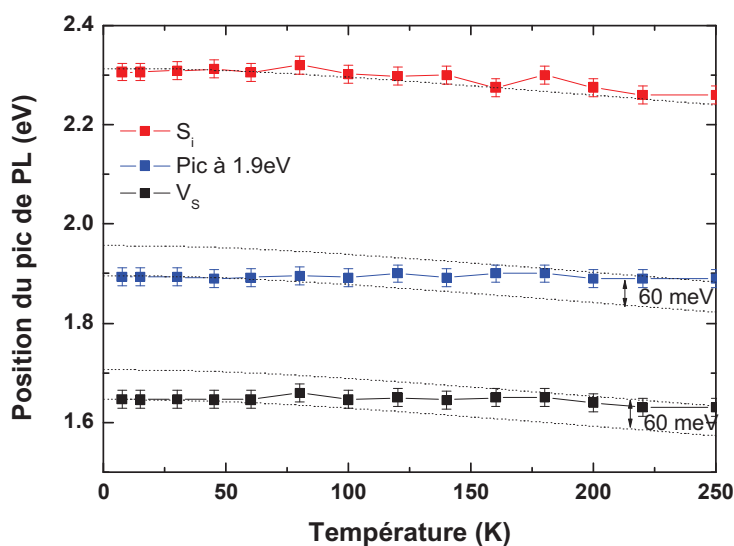


FIGURE 5.6 – Etude en température de la position des pics de PL mesurés sur l'échantillon réalisé par CBD et recuit sous argon

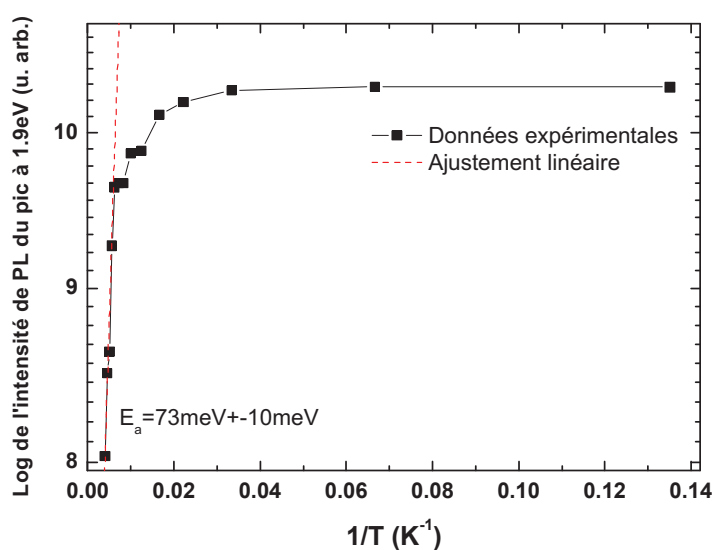


FIGURE 5.7 – Représentation d'Arrhénius de l'intensité du pic de PL à 1.90eV de l'échantillon recuit sous argon.

entre la transition DAP à basse température et la transition  $eA^\circ$  à plus haute température pour le pic à 1.9eV. On peut alors supposer que ce pic à 1.90eV est une transition DAP impliquant la lacune de soufre comme niveau donneur à 60meV au dessous de la bande de conduction et un niveau accepteur non identifié profond vers 620meV au dessus de la bande de valence (en considérant une énergie de gap

à 2.58eV). Kokaj et al [178] mesurèrent une énergie d'activation d'environ 60meV sur un échantillon de CdS réalisé par CBD et recuit sous  $CdCl_2$ . Ils l'attribuèrent à un défaut structural jouant le rôle d'un centre de recombinaison radiative, ce qui est en adéquation avec notre attribution, ce niveau serait la lacune de soufre.

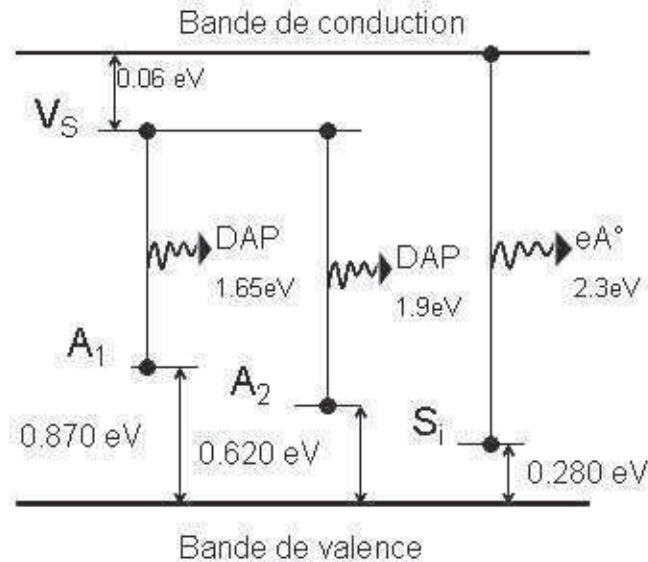


FIGURE 5.8 – Schéma récapitulatif des différents niveaux d'énergies et des transitions radiatives mesurées par PL ainsi que leurs attributions sur l'échantillon réalisé par CBD recuit sous argon.

Le schéma 5.8 récapitule les différents niveaux d'énergies, leurs attributions, ainsi que les transitions radiatives mesurées par PL sur cet échantillon réalisé par CBD recuit sous argon.

### 5.1.1.3 Echantillons recuits sous oxygène et sous air

En poursuivant la comparaison des spectres de PL des différents échantillons, on constate que le pic mesuré à 1.90eV disparaît sur les spectres de PL des échantillons recuits sous oxygène et sous air. Or ce pic a été attribué précédemment à une transition DAP entre un électron sur le niveau donneur associé à la lacune de soufre et un trou sur un niveau accepteur inconnu  $A_2$  (cf. schéma 5.8). De plus, on constate sur le spectre de PL (cf. figure 5.1) que le pic à 1.65 eV associé au défaut donneur lacune de soufre est toujours présent. On peut ainsi supposer que l'oxygène présent dans le recuit oxygène et air neutralise le défaut ou impureté acceptrice  $A_2$  impliquée dans la DAP émettant à 1.90eV.

Par ailleurs, les spectres de PL des échantillons recuits sous air et oxygène ont la particularité de ne plus présenter le pic à 2.29eV associé aux atomes de soufre en interstitiel mais un pic commun, plus fin et à plus haute énergie autour de 2.35eV. Ce dernier pic n'a jamais été identifié dans la littérature mais sa présence que nous observons uniquement sur les 2 échantillons recuits sous une atmosphère contenant de l'oxygène nous laisse supposer que ce pic est lié aux atomes d'oxygène. Plus précisément, nous pensons que des atomes d'oxygène ont diffusé dans le matériau et ont migré en site interstitiel dans le réseau cristallin sous la forme d'accepteurs ( $O_i$ ). La signature optique de l'oxygène en interstitiel est donc mesurée à 2.35eV. Cette énergie est proche de celle des atomes de soufre en interstitiel (2.29eV), les atomes de soufre et d'oxygène étant tous les 2 des éléments VI du tableau de classification périodique. Un autre pic large est observé à plus basse énergie autour de 2.03eV pour les échantillons recuits sous air et sous oxygène. Ce pic aussi appelé bande "orange" est observé entre 2.03eV et 2.08eV dans la

littérature [179, 180] comme nous le détaillerons plus tard. La représentation d'Arrhénus de l'intensité de ce pic de PL en fonction de la température est tracée dans la figure 5.9. L'ajustement linéaire à haute

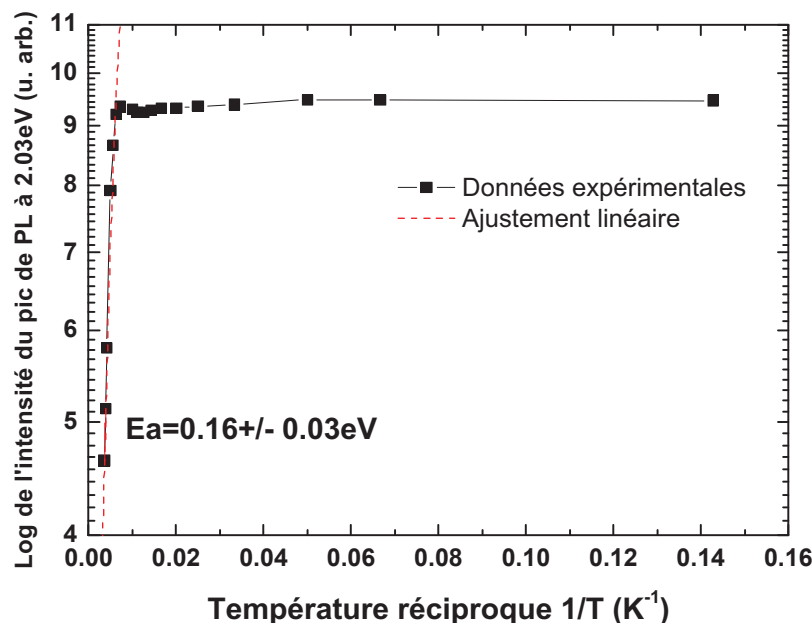


FIGURE 5.9 – Représentation d'Arrhénus de l'intensité du pic de PL de la bande "orange" à 2.03eV de l'échantillon recuit sous oxygène

température des données expérimentales nous donne une énergie d'activation d'environ  $0.16\text{eV} \pm 0.01\text{eV}$ . Comme nous l'avons présenté dans l'introduction de ce chapitre, Jeong et al [170] mesurèrent sur leurs spectres de PL de monocristaux de CdS (cf. figure 5.2) une large bande à 2.09eV (592nm) qu'ils attribuèrent à des atomes de Cd en site interstitiel. De plus, Hershman et Kroger [179] ont mesuré sur des monocristaux de CdS par effet Hall une énergie d'ionisation entre 0.12eV et 0.26eV pour un niveau donneur associé à l'incorporation d'atomes de Cd. De même, Mochizuki et al [180] mesurèrent grâce à leurs mesures de PL une énergie d'activation de la bande "orange" d'environ 0.21eV sur un échantillon de CdS monocristallin réalisé par sublimation qu'ils attribuèrent à des atomes de Cd en site interstitiel. Ils observèrent une augmentation de l'intensité de la bande "orange" avec l'augmentation de pression partielle de Cd appliquée pendant un traitement thermique à 1278K. Ce dernier paramètre engendre une augmentation en défauts intrinsèques tels que les atomes de Cd en interstitiel d'où l'attribution de la bande de PL. Aussi, ils expliquèrent l'émission de la bande orange par une transition de paires DAP faisant intervenir les atomes de Cd en site interstitiel comme niveau donneur. Ce scénario est cohérent avec nos mesures, les atomes  $Cd_i$  constituent les niveaux donneurs à 0.16eV en dessous de la bande de conduction. En considérant l'énergie de gap vers 2.58eV, on peut estimer le niveau accepteur inconnu  $A_3$  à 0.39eV environ au dessus de la bande de valence. Grin et al [181] mirent en évidence l'existence de centres accepteurs à des énergies d'ionisation similaires entre 0.3 eV et 0.45 eV mais ne déterminèrent pas leur origine.

L'évolution en température de la position des différents pics de PL de la couche de CdS recuit sous oxygène est illustrée dans la figure 5.10.

Comme on peut le voir sur la figure 5.10 montrant l'évolution de la positions des pics de PL mesurés

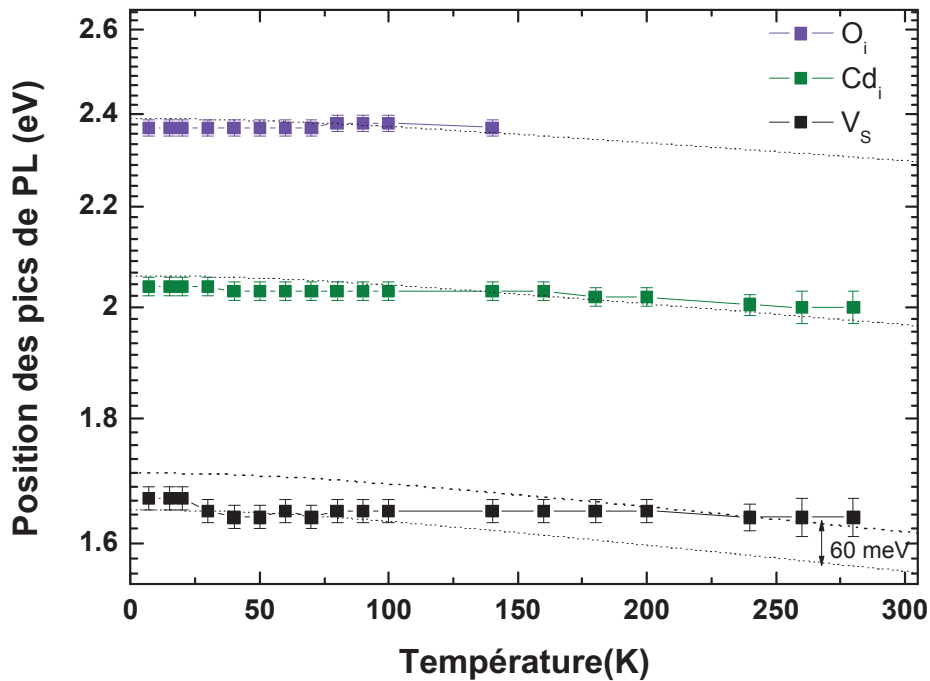


FIGURE 5.10 – Etude en température des pics de PL de l'échantillon recuit sous oxygène.

sur l'échantillon recuit sous oxygène en fonction de la température, la position du pic à 2.03eV associée à une DAP liée aux atomes de Cd en interstitiel  $Cd_i$  suit l'évolution théorique du gap jusqu'à la température ambiante. Le pic à 1.65 eV associé aux lacunes de soufre suit le même comportement que dans les échantillons recuits sous argon et as-grown. En effet, on observe de la même façon le passage d'une DAP vers une  $eA^\circ$  avec une énergie d'ionisation du niveau donneur associé aux lacunes de soufre d'environ 60meV. On a donc toujours la présence d'un niveau accepteur  $A_1$  à 0.87eV au dessus de la bande de valence impliqué dans la DAP avec le niveau donneur associé à la lacune de soufre émettant à 1.65eV. De plus, la signature optique des atomes d'oxygène en interstitiel disparaît au dessus de 140K car cette transition de type DAP implique probablement des donneurs peu profonds  $D_1$  et donc rapidement ionisés thermiquement.

On observe ensuite sur le spectre de l'échantillon recuit sous oxygène un pic à haute énergie à 2.55eV. Sa largeur à mi-hauteur très faible de l'ordre de 15meV laisse naturellement penser à un pic de nature excitonique. Un pic similaire a été mesuré par D.G Thomas et al [182] ainsi que par K. Maeda [183] sur du CdS monocristallin vers 2.536eV et 2.547eV qu'ils attribuèrent à un exciton lié à une impureté neutre. Hong et al [172] observèrent ce pic sur un monocristal de CdS réalisé par une technique de sublimation et l'attribuèrent à une transition  $D^\circ X$  associée à un excès de Cd. La présence de ce pic excitonique sur le spectre de l'échantillon recuit sous oxygène révèle un effet positif de l'oxygène sur la qualité cristalline du matériau. Des mesures de PL en temps résolu nous ont indiqué des temps de vie de l'ordre de la picoseconde, caractéristique d'une transition excitonique avec beaucoup de canaux non radiatifs de désexcitation d'où un temps de vie très court de cette transition excitonique.

Les niveaux d'énergie, les transitions et les défauts ou impuretés associées mesurés par PL sur



l'échantillon recuit sous oxygène sont récapitulés dans la figure 5.11.

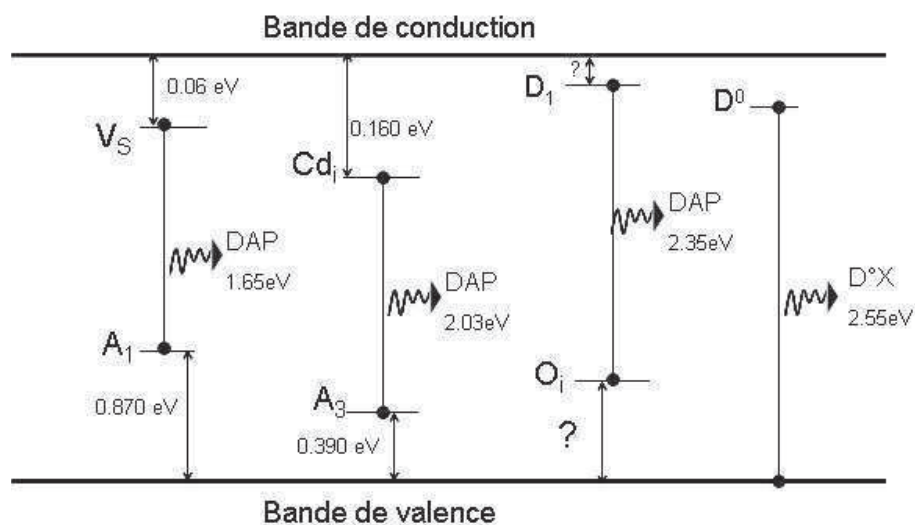


FIGURE 5.11 – Niveaux d'énergies et transitions observées par PL sur l'échantillon de CdS réalisé par CBD et recuit sous oxygène

Pour conclure cette partie sur les couches de CdS réalisées par CBD, les différentes transitions radiatives mesurées par PL et leurs attributions sont illustrées dans la figure 5.12.

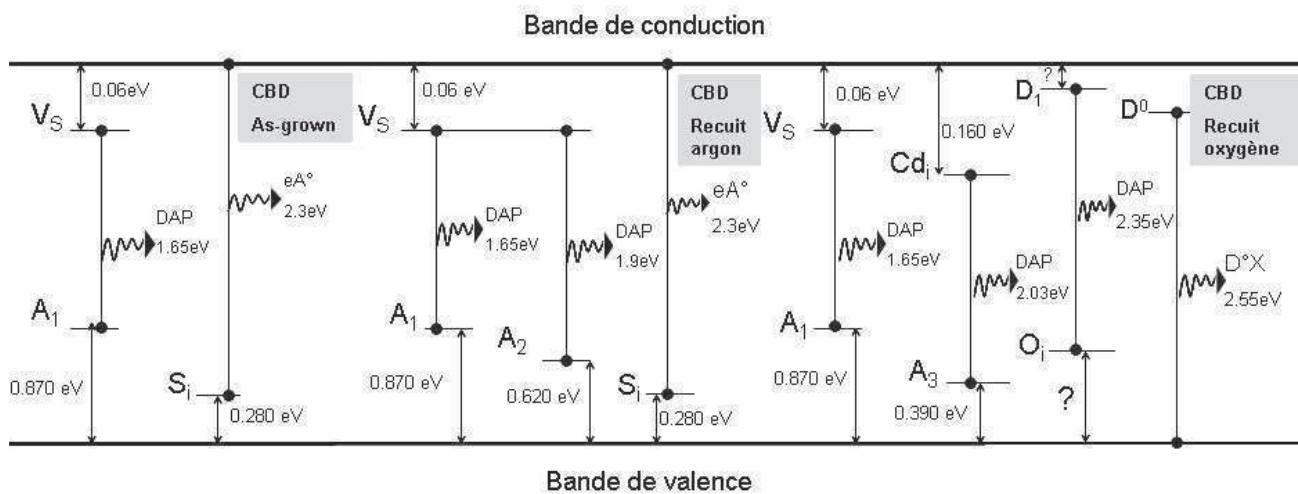


FIGURE 5.12 – Schéma récapitulatif des niveaux d'énergies et transitions observées par PL sur les couches de CdS réalisées par CBD as-grown, recuit sous argon et recuit sous oxygène.

## 5.2 Couches de CdS réalisées par sublimation (Close Space Sublimation)

Une étude analogue à celle présentée précédemment a été effectuée sur des échantillons réalisés par l'autre technique de dépôt appelée CSS. Cette méthode CSS est décrite dans le chapitre 1.

### 5.2.1 Echantillons étudiés

Pour cette étude, 4 échantillons de CdS réalisés par CSS avec une température de substrat de 400°C et une température de la source de 600°C ont aussi été comparés. Le 1er échantillon a été réalisé sous vide et étudié tel quel. Un deuxième a été réalisé sous flux d'oxygène. De plus, pour observer l'effet des procédures de recuit, un morceau de l'échantillon réalisé sous vide a été recuit sous oxygène et un autre morceau a été recuit sous  $CdCl_2$ . Ce traitement sous  $CdCl_2$  est effectué sous une pression ambiante de 450 mbar d'oxygène et d'argon. Tous les recuits ont été effectués à 450°C pendant 1h.

La figure 5.13 présente les spectres de PL obtenus sur les différents échantillons réalisés par CSS.

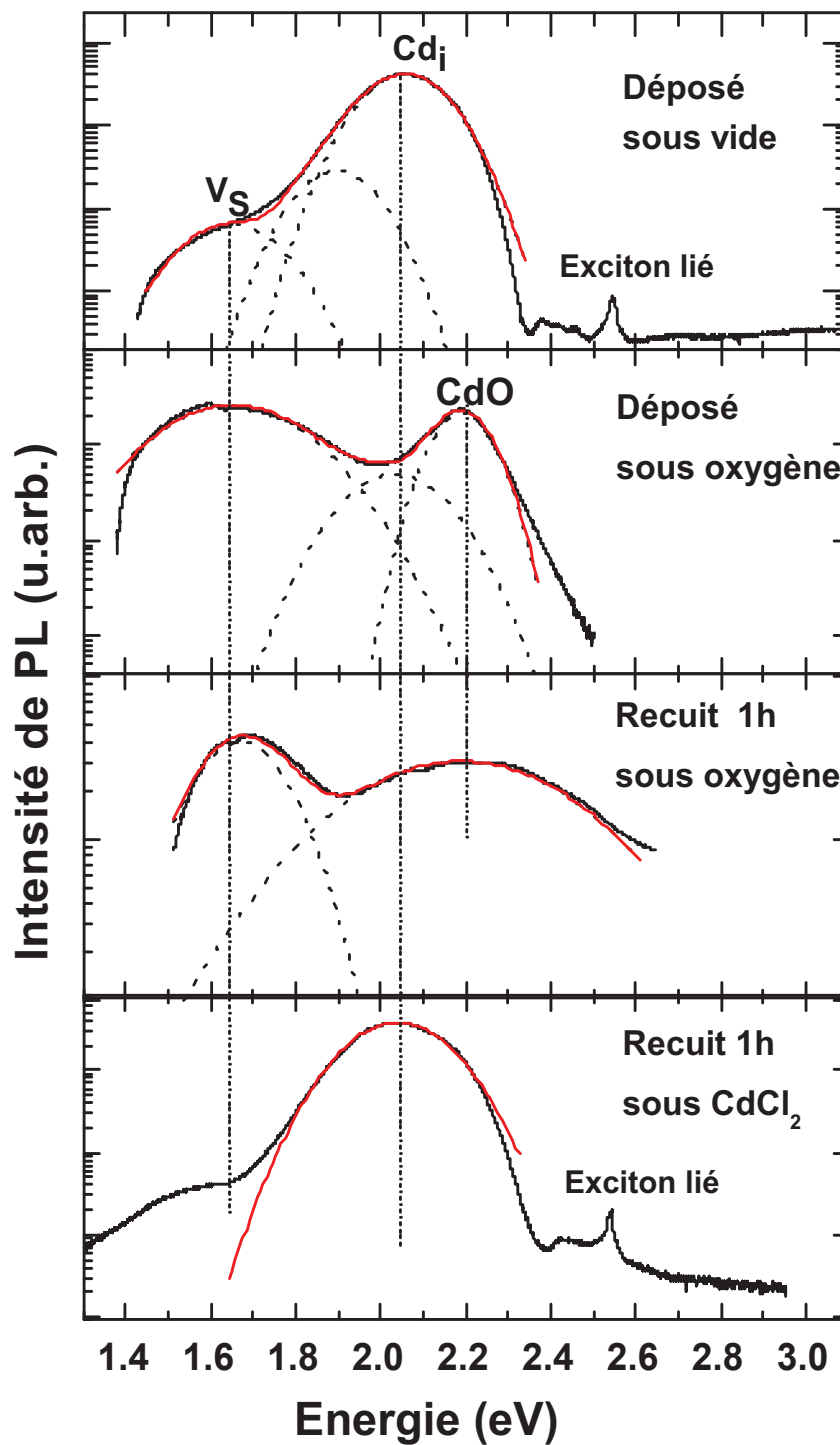


FIGURE 5.13 – Comparaison à 7K des spectres de PL de CdS réalisé par CSS.

### 5.2.1.1 Echantillon déposé sous vide

Le spectre de l'échantillon réalisé sous vide fait apparaître le même pic à 1.65 eV précédemment attribué à une DAP associée aux lacunes de soufre dans les échantillons réalisés par CBD. Par contre, le précédent pic à 2.3eV que nous mesurons sur l'échantillon réalisé par CBD as-grown associé aux atomes de soufre en interstitiels est absent et on observe plutôt un pic intense à 2.03eV sur l'échantillon réalisé par CSS sous vide. En effet, sur cet échantillon, le pic mesuré vers 2.03eV domine le spectre et est plus intense que le pic associé aux lacunes de soufre à 1.65eV, contrairement au cas de l'échantillon réalisé par CBD non recuit. Sa position (2.03eV) identique au pic mesuré sur les échantillons réalisés par CBD recuits sous air ou O<sub>2</sub> nous laisse penser qu'il s'agit de la même DAP mesuré précédemment dans les échantillons réalisés par CBD recuit sous atmosphère oxydante. Celle-ci faisant intervenir un niveau donneur lié aux atomes de cadmium en site interstitiel à 0.16eV en dessous de la bande de conduction et un niveau accepteur non identifié à 0.39 eV de la bande de valence.

Le pic à 1.9eV précédemment attribué à une DAP entre le niveau donneur associé à la lacune de soufre et un accepteur non identifié A<sub>2</sub> positionné à 620meV au dessus de la bande de valence est également présent sur le spectre de l'échantillon réalisé par CSS sous vide. Enfin, un pic excitonique à 2.55eV identique à celui mesuré sur l'échantillon réalisé par CBD recuit sous oxygène est mesuré sur l'échantillon réalisé par CSS sous vide. Cette transition a été associée précédemment à un exciton lié à une impureté neutre de type donneur [170].

La figure 5.14 illustre les différentes transitions mesurées par PL sur l'échantillon de CdS réalisé par CSS sous vide ainsi que leurs attributions.

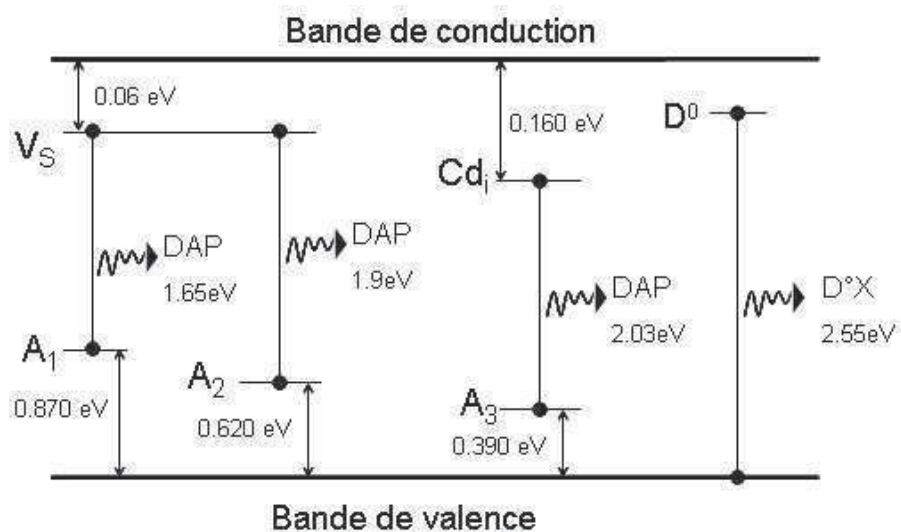


FIGURE 5.14 – Niveaux d'énergies mesurés par PL dans l'échantillon de CdS réalisé par CSS sous vide et attributions

### 5.2.1.2 Echantillons déposés sous flux d'oxygène et recuits sous oxygène

Le spectre de PL de l'échantillon réalisé par CSS sous flux d'oxygène ainsi que celui recuit sous oxygène ne présentent plus le pic à 1.9eV. Concernant ce pic, l'effet de l'oxygène est le même que pour l'échantillon réalisé par CBD et recuit sous air ou oxygène : en effet, le pic à 1.90eV n'est mesuré que sur l'échantillon réalisé par CBD sous vide et disparaît après recuit sous atmosphère oxydante. Comme expliqué précédemment, il semble que l'impureté ou le défaut auquel est associé le niveau accepteur A<sub>2</sub>

impliqué dans la DAP à 1.9eV avec la lacune de soufre soit neutralisé par l'oxygène comme on l'avait observé sur les échantillons réalisés par CBD dans des conditions de recuit où est présent l'oxygène.

Cependant, l'effet de l'oxygène sur les échantillons réalisés par CSS semble être différent de celui observé sur les échantillons réalisés par CBD. On mesure effectivement un nouveau pic à 2.2eV spécialement sur les spectres des échantillons réalisés par CSS dont le dépôt ou le recuit a été effectué sous flux d'oxygène. Le pic attribué aux atomes d'oxygène en site interstitiel à 2.35eV n'est par contre pas observé. Il semble donc que l'utilisation de l'oxygène pendant la sublimation du CdS mène à l'apparition du pic à 2.2eV. Plus précisément, nous pensons que les atomes d'oxygène présents pendant la phase de nucléation se complexent avec les atomes de Cd pour former le composé d'oxyde de cadmium CdO. La transition de PL mesurée à 2.2eV sur l'échantillon réalisé par CSS sous flux d'oxygène serait donc liée à une localisation des charges dans cette inclusion de CdO. L'énergie de gap du CdO est de 2.16eV à 300K ce qui est en adéquation avec la signature optique que nous lui avons associée. Des mesures de microscopie par transmission électronique TEM pourraient nous permettre d'observer la présence éventuelle d'inclusions de CdO dans la matrice de CdS.

L'évolution de la position des pics en fonction de la température mesurée sur l'échantillon CSS déposé sous flux d'oxygène est présentée dans la figure 5.15.

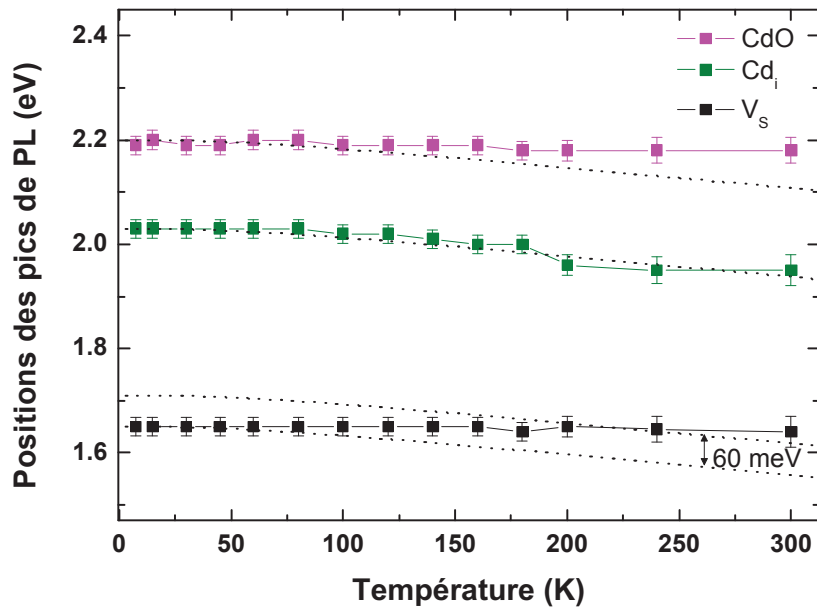


FIGURE 5.15 – Evolution de la position des pics de PL mesurés sur la couche de CdS réalisée par CSS sous flux oxygène

On y retrouve la DAP à 1.65eV associée aux lacunes de soufre qui devient  $eA^\circ$ . Le pic à 2.03eV associé aux atomes de Cd en interstitiel suit l'évolution du gap avec la température comme dans le cas de l'échantillon réalisé par CBD et recuit sous oxygène. Par contre, le pic à 2.2eV que l'on a associé au composé CdO ne suit pas l'évolution du gap avec la température au delà de 100K, sa position se décale vers les hautes énergies. Ceci pourrait correspondre à une délocalisation des charges initialement localisées dans l'inclusion de CdO.

Des images par microscopie à balayage d'électrons (MEB) des échantillons réalisés par CSS sous

vide et CSS sous flux oxygène ont été effectuées. Ces images montrent une différence significative de cristallinité, comme on peut le voir sur la figure 5.16.

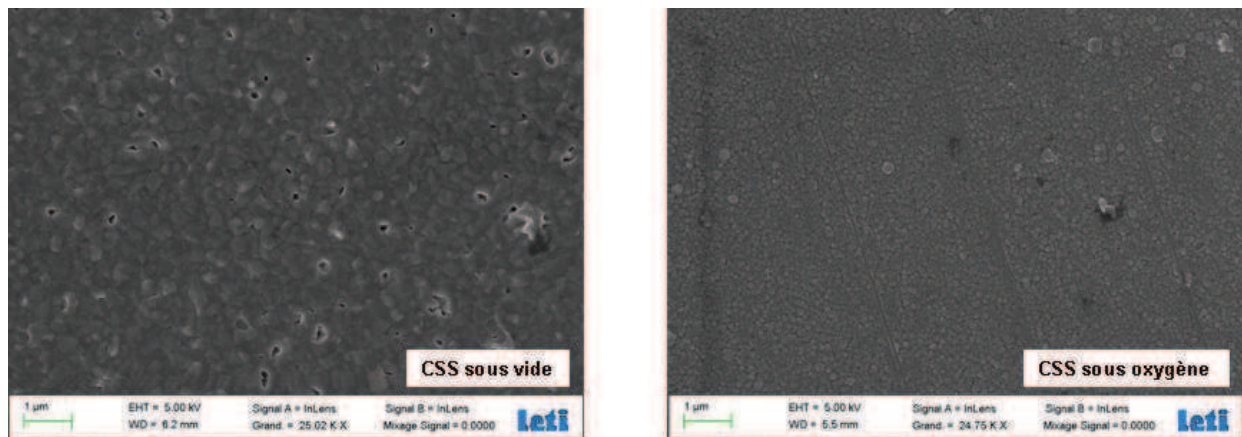


FIGURE 5.16 – Images MEB des échantillons réalisés par CSS sous vide et sous flux d'oxygène.

En effet, on constate que la taille des grains diminue significativement après le recuit sous oxygène où on mesure une taille moyenne d'à peine 200nm contre plus de 300nm sur l'échantillon recuit sous vide. L'oxygène est bien connu pour réduire la taille des grains et la rugosité de surface. En effet, Rose et al [184] étudièrent l'effet de l'oxygène présent pendant la croissance de couche de CdTe par CSS. Ils trouvèrent qu'en augmentant la pression partielle d'oxygène, la taille des grains diminuaient dans les couches, la densité de sites de nucléation de CdTe augmentait aussi, supprimant la formation de "pinhole" et réduisant les défauts à la jonction. De même, Ferekides et al [185] ont ajouté de l'oxygène pendant la croissance d'une couche de CdS par CSS. Ils observèrent que le changement le plus flagrant était la diminution de la taille des grains.

Par ailleurs, l'effet de l'oxygène sur les propriétés électriques liées à la polycristallinité du CdS a été étudié par Thomas et al [186]. Ils observèrent une interaction entre l'oxygène et les barrières de potentiel aux joints de grains entraînant une décroissance de la mobilité et de la densité des porteurs libres dans la couche. La décroissance de la densité d'électrons libres associée à un piégeage en surface sur des niveaux accepteurs profonds liés à l'oxygène est plus lente dans les couches de CdS polycristallin que dans les monocristaux de CdS car les barrières de potentiel aux joints de grains limitent le courant d'électrons vers la surface. Une augmentation de la résistivité des échantillons de CdS polycristallin est alors observée.

Les niveaux et transitions mesurés par PL sur l'échantillon réalisé par CSS sous flux d'oxygène sont récapitulés dans la figure 5.17.

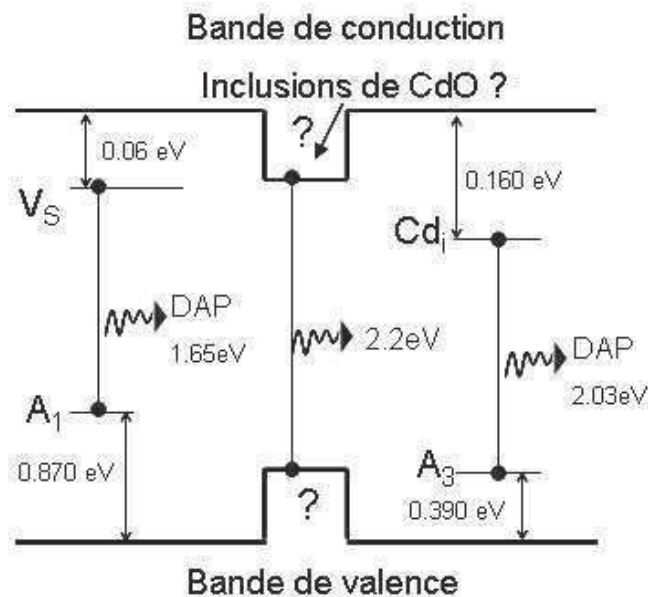


FIGURE 5.17 – Niveaux d'énergie et transitions mesurés par PL sur l'échantillon réalisé par CSS sous oxygène

La figure 5.18 présente l'évolution de la position des pics de PL mesurés sur la couche de CdS réalisée par CSS sous vide puis recuite sous oxygène.

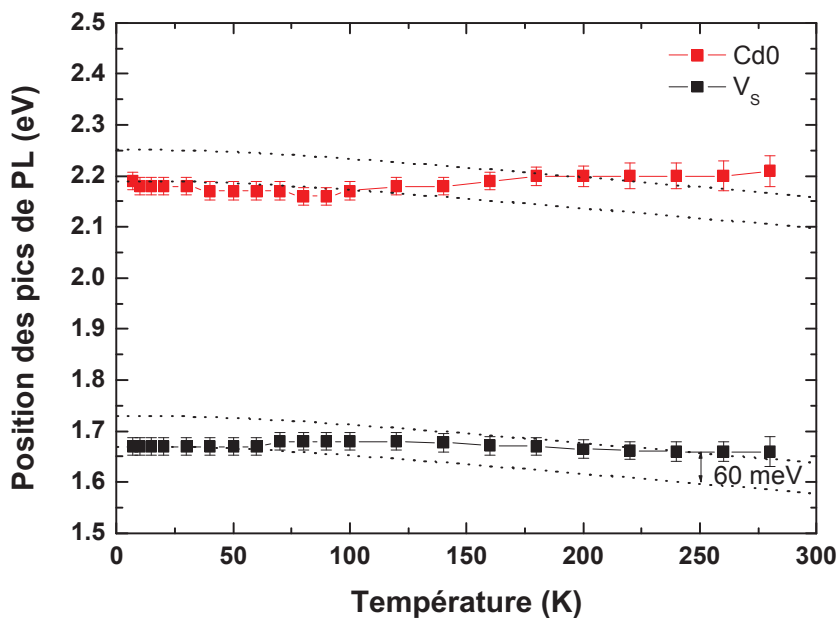


FIGURE 5.18 – Evolution de la position des pics de PL mesurés sur la couche de CdS réalisée par CSS et recuite sous oxygène

On peut observer le comportement de la DAP à 1.65eV qui avec la température devient une transition  $eA^\circ$  avec l'ionisation du niveau donneur associé aux lacunes de soufre. La position du pic à 2.2eV que l'on a associé au composé CdO précédemment sur l'échantillon réalisé par CSS sous flux d'oxygène se décale vers les hautes énergies avec la température à partir de 70K. Or, d'après la figure 5.13, on peut noter une différence entre ce pic à 2.2eV sur l'échantillon recuit sous oxygène et celui réalisé sous flux d'oxygène. Nous pensons que ceci peut être due à une différence d'incorporation de l'oxygène : lorsque l'échantillon est réalisé par CSS sous flux d'oxygène, on aurait alors une inclusion de CdO dans la matrice alors que lorsque l'échantillon est réalisé par CSS puis recuit sous oxygène, on aurait plutôt des états de surface oxydés. Aussi, le décalage vers les hautes énergies du pic à 2.2eV sur le spectre de PL de la couche de CdS recuite sous oxygène pourrait correspondre à une délocalisation des charges initialement localisées dans des états de surface oxydés.

L'évolution en température de l'intensité du pic associé aux états de surface oxydés dans l'échantillon recuit sous oxygène en fonction de l'inverse de la température est présentée dans la figure 5.19.

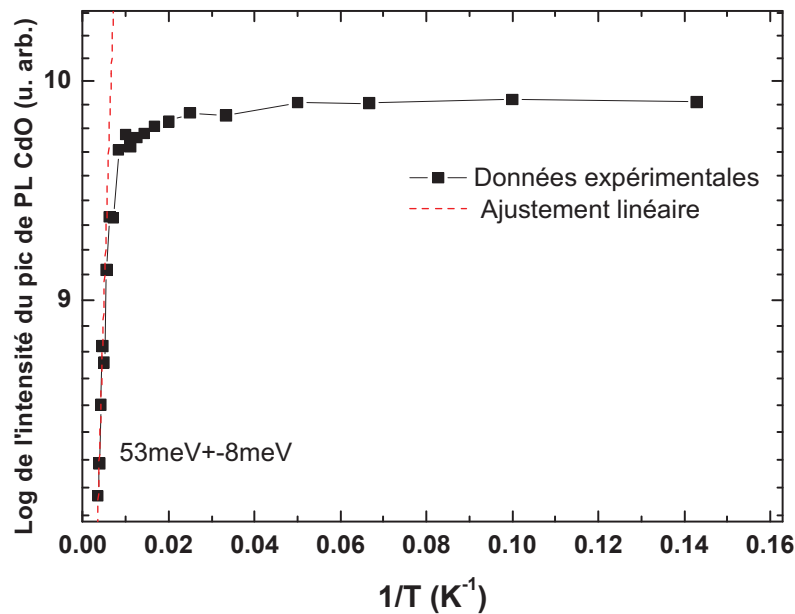


FIGURE 5.19 – Représentation d'Arrhénius de l'intensité du pic associé aux états de surface oxydés en fonction de la température sur l'échantillon réalisé par CSS et recuit sous oxygène

Une énergie d'activation de  $53\text{meV} \pm 8\text{meV}$  est obtenue à partir de l'ajustement linéaire à haute température des données expérimentales. Cette énergie correspond peut-être à l'énergie de localisation dans les états de surface oxydés de la couche de CdS.

La figure 5.20 illustre les différents niveaux d'énergie et transitions mesurés par PL sur l'échantillon réalisé par CSS recuit sous oxygène.



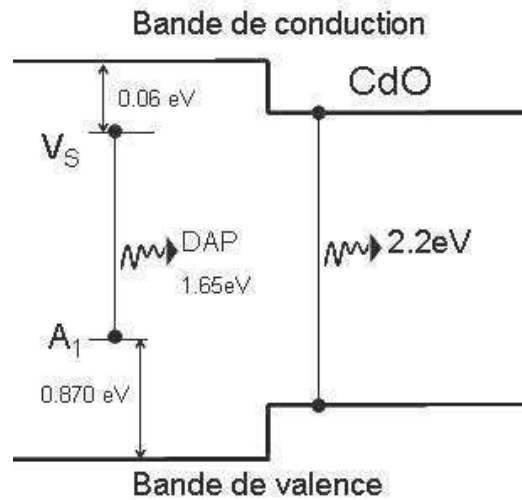
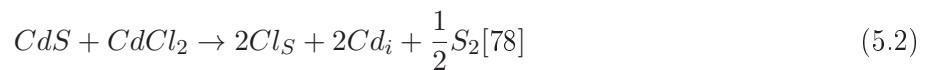


FIGURE 5.20 – Niveaux d'énergie et transitions mesurés par PL sur l'échantillon réalisé par CSS recuit sous oxygène

### 5.2.1.3 Echantillon recuit sous $\text{CdCl}_2$

Sur le spectre de PL de l'échantillon recuit sous  $\text{CdCl}_2$ , on peut constater une très faible intensité relative du pic à 1.65 eV associé aux lacunes de soufre, en particulier par rapport à l'intensité de ce pic observée sur les autres échantillons. Il semble donc que le recuit sous  $\text{CdCl}_2$  ait un effet sur les défauts intrinsèques du CdS tels que les lacunes de soufre. Kokač et al [178] observèrent une réduction du désordre d'alliage dû à la croissance des grains ainsi qu'un changement de la nature des centres de recombinaison dans une couche de CdS réalisée par CBD ayant subi un recuit sous  $\text{CdCl}_2$  à 338°C. Ce changement semble entraîner une augmentation du temps de vie des porteurs qui serait responsable en partie de l'amélioration de la photoconductivité qu'ils observèrent dans les couches de CdS ayant subi un recuit sous  $\text{CdCl}_2$ . On mesure également sur le spectre de PL de l'échantillon recuit sous  $\text{CdCl}_2$  comme sur les échantillons CSS déposés sous vide et déposés sous oxygène un large pic à 2.03 eV précédemment associé aux atomes de Cd en site interstitiel. De plus l'intensité de ce pic augmente avec le recuit sous  $\text{CdCl}_2$  ce qui confirme son attribution à un défaut intrinsèque de type atomes de Cd en site interstitiel. En effet, le recuit sous  $\text{CdCl}_2$  entraîne l'augmentation des défauts tels que les atomes de Cd en site interstitiel comme le montre l'équation de formation suivante [78] :



De plus, le pic à 1.9 eV est absent après le recuit sous  $\text{CdCl}_2$ . Ce traitement qui est réalisé en appliquant une pression partielle d'oxygène et d'argon dans l'ampoule de croissance a donc aussi un effet sur l'impureté ou défaut impliqué dans la transition à 1.9 eV. Comme observé précédemment sur les échantillons réalisés par CBD recuits sous oxygène et les échantillons réalisés par CSS sous oxygène ou recuits sous oxygène, l'impureté ou défaut accepteur  $A_2$  impliqué dans la DAP à 1.9 eV avec le niveau donneur associé aux lacunes de soufre semble être neutralisé par l'oxygène. Pour terminer la comparaison des spectres de PL, on peut constater la présence sur cet échantillon recuit sous  $\text{CdCl}_2$  du même pic excitonique à 2.55 eV associé précédemment à un exciton lié à une impureté neutre de type donneur, le même que celui mesuré sur l'échantillon réalisé par CBD recuit sous oxygène et sur l'échantillon réalisé par CSS sous vide. Ceci correspond à une meilleure qualité cristalline et montre l'effet bénéfique du recuit sous  $\text{CdCl}_2$  sur le matériau.

Les différents niveaux et transitions mesurés par PL sur l'échantillon réalisé par CSS et recuit sous  $\text{CdCl}_2$  sont présentés dans la figure 5.21.

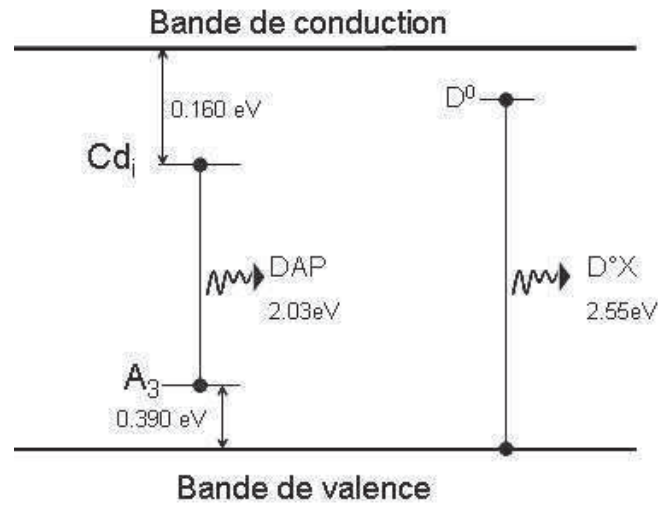


FIGURE 5.21 – Niveaux d'énergies et transitions mesurés par PL sur l'échantillon réalisé par CSS et recuit sous  $\text{CdCl}_2$

### 5.3 Discussion et conclusion du chapitre

Les couches de CdS étudiées dans la partie précédente ont conduit à la réalisation de cellules solaires. Ces dernières ont été caractérisées électriquement par des mesures courant-tension (I-V). La figure 5.22 montre les mesures expérimentales de courant en fonction de la tension à partir duquel on déduit la valeur du facteur remplissage FF (fill factor) et la valeur du rendement  $\eta$  de la cellule.

Le rendement se calcule d'après l'expression suivante :

$$\eta = \frac{\text{Puissance électrique maximale débitée par la cellule}}{\text{Puissance optique incidente}} = \frac{V_{oc} J_{sc} FF}{\text{Puissance incidente}} \quad (5.3)$$

où  $V_{oc}$  est la tension à circuit ouvert,  $J_{sc}$  la densité de courant de court-circuit et FF le facteur de remplissage. Ces 3 paramètres se lisent directement sur la courbe d'I-V. La puissance incidente étant de  $100\text{mW.cm}^{-2}$ , le rendement de la cellule est alors de 14.4%.

Or on constate que les meilleures efficacités (typiquement 14.4% d'après la figure 5.22) des cellules solaires réalisées au laboratoire ont été obtenues spécifiquement avec les couches suivantes : une couche de CdS réalisée par CBD et recuit sous oxygène, du CdS réalisé par CSS et recuit sous vide, du CdS réalisé par CSS et recuit sous  $\text{CdCl}_2$ . Cette observation est très intéressante puisqu'elle nous amène à mettre en avant un point commun à ces 3 couches : leurs spectres de PL correspondant présentent tous 3 le pic à 2.03eV attribué aux atomes de cadmium en site interstitiel ainsi que le pic excitonique à 2.55eV. Plus particulièrement, ces 3 spectres de PL sont dominés par le pic associé aux atomes de Cd en site interstitiel.

Il est clair que la structure cristalline de la couche de CdS affecte la nucléation et la croissance de la couche de CdTe ainsi que les propriétés électriques de la jonction. Aussi, on peut relier les meilleures performances des cellules solaires avec la présence du pic excitonique dans les spectres de PL des couches de CdS. Comme précisé précédemment, ce pic atteste de la bonne qualité cristalline du matériau. Ces efficacités mesurées pourraient aussi être liées à la présence d'atomes de cadmium en interstitiel dans

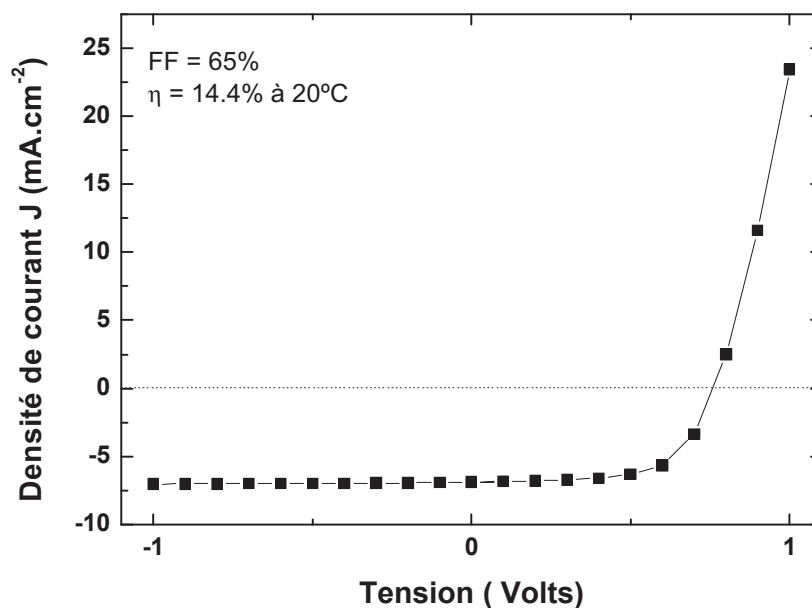


FIGURE 5.22 – Mesure I-V typique d'une cellule solaire réalisée au laboratoire sous conditions d'illumination standard (1Sun)

la couche de CdS conduisant au pic à 2.03eV. Les atomes de cadmium en interstitiel sont des défauts double donneur qui renforcent le dopage de type n de la couche de CdS. Aussi, le dopage n de la couche de CdS dû à ces atomes de cadmium en interstitiel semble être bénéfique pour l'efficacité de la cellule par rapport au dopage n dû au lacunes de soufre.

Le tableau 5.3 récapitule les différents pics de PL mesurés sur les couches de CdS étudiées dans ce chapitre selon le mode de dépôt utilisé.

La figure 5.23 illustre les différentes énergies et transitions mesurées par PL sur les échantillons de CdS étudiés dans ce chapitre, à savoir des couches de CdS réalisées par CBD as-grown, recuit sous argon et recuit sous oxygène ainsi que des couches de CdS réalisées par CSS sous vide, sous oxygène, recuit sous oxygène et recuit sous CdCl<sub>2</sub>.

Energie du pic de PL	Echantillons CBD	Echantillons CSS	Attribution	Références
1.65 eV	Toujours mesuré	Disparait seulement après le recuit sous $CdCl_2$	DAP entre niveau donneur $V_S$ (BC-0.06eV) et niveau accepteur $A_1$ (BV+0.870eV)	[174, 175]
1.90 eV	Augmenté avec le recuit sous argon mais neutralisé par le recuit sous oxygène	Neutralisé par l'utilisation d'oxygène ainsi qu'avec un recuit sous $CdCl_2$	DAP entre niveau donneur $V_S$ (BC-0.06eV) et niveau accepteur $A_2$ (BV+0.62eV)	
2.03 eV	Observé avec l'utilisation de l'oxygène	Toujours observé même sous vide	DAP entre niveau donneur $Cd_i$ (BC-0.16eV) et niveau accepteur (BV+0.39eV)	[180, 187, 78, 188]
2.20 eV	Non observé	Observé avec l'utilisation de l'oxygène mais pas après recuit sous $CdCl_2$	Composé CdO	
2.30 eV	Neutralisé avec l'utilisation de l'oxygène	Non observé	$eA^\circ$ avec niveau accepteur $S_i$ (BV+0.28eV)	[79, 176]
2.35 eV	Observé avec l'utilisation de l'oxygène	Non observé	DAP entre niveau accepteur ( $O_i$ ) et donneur inconnu $D_1$	
2.55 eV	Observé avec l'utilisation de l'oxygène	Observé sur l'échantillon as-grown et après recuit sous $CdCl_2$	Exciton lié à une impureté ( $D^\circ X$ )	[182, 183, 172]

TABLE 5.1 – Tableau récapitulatif des pics de PL mesurés sur les échantillons de CdS étudiés

Pour conclure ce chapitre sur l'étude de la couche de CdS, la caractérisation optique par photoluminescence nous a permis d'étudier les différents effets des techniques de croissance CBD et CSS sur le matériau CdS, ainsi que les conséquences des différents recuits après croissance. Les mesures réalisées nous ont menés à l'identification de la signature optique de l'oxygène en site interstitiel sur l'échantillon réalisé par CBD et recuit sous oxygène. D'autre part, l'échantillon CSS réalisé sous flux d'oxygène de même que l'échantillon CSS recuit sous oxygène présentent un pic lié à la formation d'un composé CdO. Dans le cas de l'échantillon réalisé sous flux d'oxygène, le CdO se présenterait sous forme d'inclusions alors que dans le cas de l'échantillon recuit sous oxygène, on observerait plutôt des états oxydés en surface. Il semble donc que l'oxygène ne s'incorpore pas de la même façon selon le mode de dépôt utilisé. Il faut noter par ailleurs que les lacunes de soufre sont des défauts toujours présent dans le matériau excepté après le recuit sous  $\text{CdCl}_2$  où le pic de PL associé est moins intense. Il semble que le recuit sous  $\text{CdCl}_2$  favorise la migration d'atomes de Cd en sites interstitiels comme le montre l'intensité dominante du pic de PL associé à ces derniers.

Ainsi, nous avons observé que le même traitement thermique a un impact différent sur les échantillons réalisés par CBD ou par CSS, et entraîne une modification de l'efficacité de la cellule solaire finale. Enfin, il semble qu'un point important de l'amélioration du rendement des cellules solaires soit lié à la présence d'atomes de cadmium en site interstitiel, défauts donneurs responsables du pic appelé bande "orange" à 2.03eV sur les spectres de PL. Par leur nature électronique, ces défauts interviennent dans le dopage n de la couche de CdS. On peut supposer que ce sont alors ces défauts qui contrôlent le dopage n de la couche puisque le pic associé à ces atomes de Cd en interstitiel domine à chaque fois par rapport au pic associé aux lacunes de soufre. Hors, ce sont les lacunes de soufre, défauts intrinsèques qui sont initialement responsable du dopage n de la couche. Aussi, le dopage par les atomes de Cd en site interstitiels semble être bénéfique pour les performances de la cellule, comparé au dopage n par les lacunes de soufre.

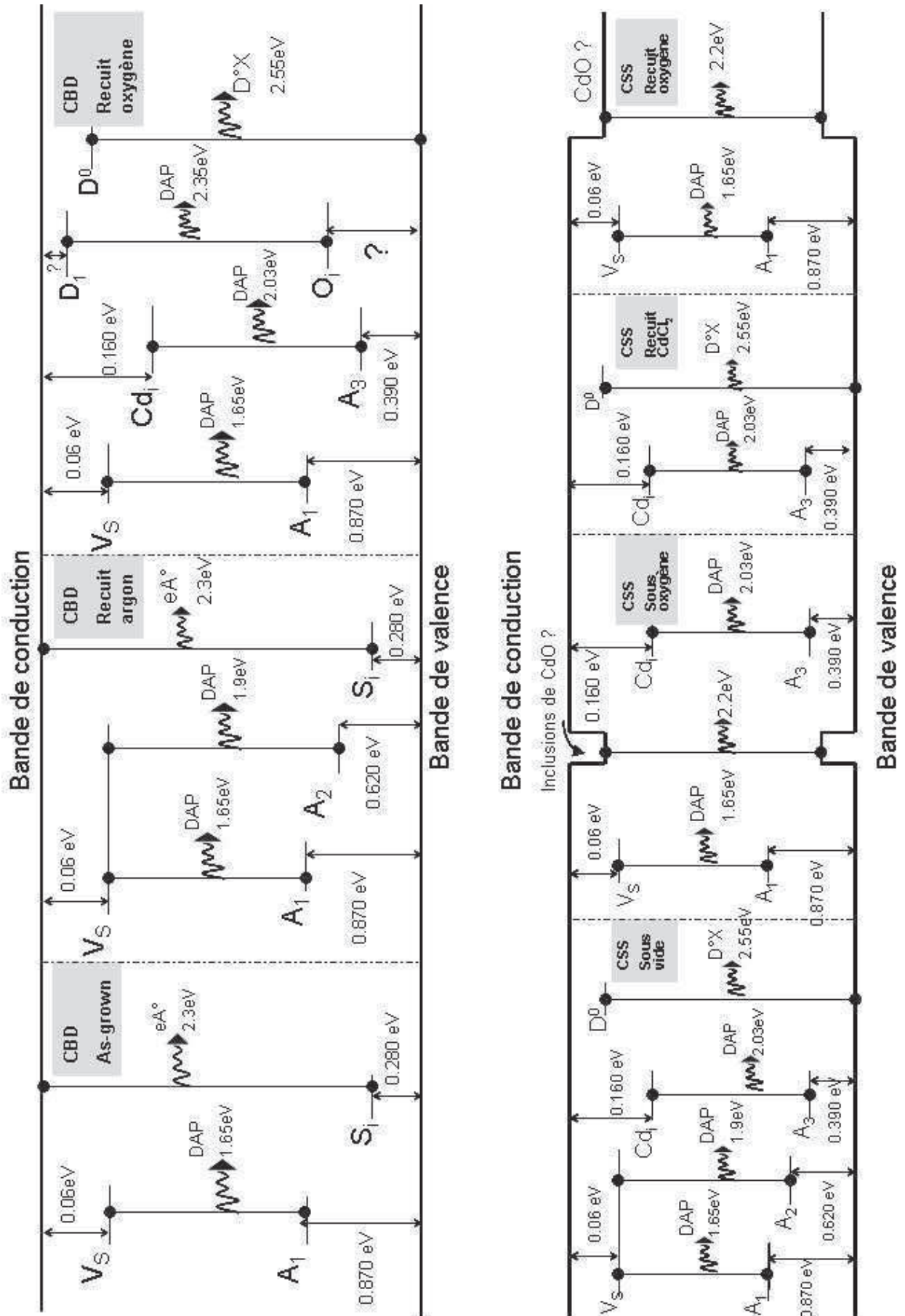


FIGURE 5.23 – Schéma récapitulatif des niveaux d'énergies et des transitions mesurées par PL sur les couches de CdS réalisées par CBD et CSS étudiées dans ce chapitre



# Conclusion générale

Ce travail de thèse présente les caractéristiques optiques et électriques de dopants dans des couches de CdHgTe, CdZnTe et CdS. Ces 3 matériaux II-VI ont pour point commun d'être utilisés dans des dispositifs de détection, que ce soit la détection de lumière infrarouge pour les couches de CdHgTe et CdZnTe ou la détection visible comme c'est le cas pour le CdS. La caractérisation optique de ces couches de matériaux II-VI a été réalisée par la technique de photoluminescence et corrélée à des mesures électriques effectuées par effet Hall en température.

Les couches de CdHgTe ont été étudiées suivant deux axes : tout d'abord, le dopage p intrinsèque par les lacunes de mercure, défaut accepteur naturellement présent dans cet alliage. Notre étude a permis d'expliquer pourquoi une seule énergie d'activation associée à la lacune de mercure est observée par effet Hall en température alors que la lacune de mercure est un défaut double accepteur. En corrélant des mesures de photoluminescence et d'effet Hall en température, nous avons démontré la propriété d'"U-négativité" de la lacune de mercure. En effet, les mesures par photoluminescence de couches de CdHgTe non dopées intentionnellement ont montré la présence de 2 pics attribués aux 2 niveaux de la lacune de mercure, le niveau neutre  $V^0$  et le niveau ionisé  $V^-$ . Or l'effet Hall en température ne permet de mesurer qu'une seule énergie d'activation associée au niveau neutre  $V^0$  de la lacune de mercure. Nous avons alors montré que le niveau ionisé de la lacune de mercure  $V^-$  est stabilisé par l'effet Jahn Teller qui domine sur la répulsion coulombienne pour cette composition, et son énergie d'activation est alors plus faible que celle du niveau neutre  $V^0$ , donc pas mesurable par effet Hall. C'est la propriété d'"U-négativité" de la lacune de mercure. Nous avons ensuite observé que cette U-négativité n'existe plus lorsque le matériau CdHgTe est plus riche en cadmium (à partir de 45% d'après nos mesures). Dans ce cas, la diminution de la constante diélectrique liée à l'augmentation de la composition engendre une augmentation de la force de répulsion coulombienne qui domine alors sur l'effet Jahn-Teller. Le niveau accepteur ionisé de la lacune de mercure est alors à une énergie supérieure à celle du niveau neutre, d'où l'observation par effet Hall en température de 2 énergies d'activation correspondant aux 2 niveaux accepteurs de la lacune de mercure. Des études par résonance paramagnétique électronique (EPR) sont envisagées pour étudier les états de spin chargés.

Ensuite, l'alliage de CdHgTe a été étudié suivant l'axe du dopage p extrinsèque par incorporation d'arsenic. Des mesures EXAFS disponibles ont permis l'identification des différents complexes liés à l'incorporation et à l'activation de l'arsenic. En partant de ces résultats et en corrélant les mesures optiques par PL avec les mesures électriques par effet Hall en température, nous avons pu identifier les énergies d'ionisation associées aux différents complexes arsenic avant et après le recuit d'activation de l'arsenic. Le changement de conductivité dû aux différents complexes arsenic est observé avec le changement de signe du coefficient de Hall : avant le recuit d'activation, les échantillons dopés As présentent un dopage de type n dû par la présence d'un complexe chalcogénure donneur  $As_2Te_3$  ; après le recuit d'activation suivi d'un recuit pour combler les lacunes de mercure, le matériau présente un dopage de type p dû au



renforcement du complexe accepteur amorphe  $\text{AsHg}_8$ . De même, à haute température, le matériau dopé et activé présente un coefficient de Hall négatif du fait du régime d'ionisation intrinsèque où les électrons de la bande de valence activés thermiquement participent à la conductivité. Enfin, les proportions des complexes d'arsenic mesurés par EXAFS sont confirmées par la modélisation des mesures d'effet Hall en utilisant l'équation de neutralité.

Par ailleurs, nous nous sommes intéressés au désordre d'alliage dans le  $\text{CdHgTe}$ , problématique majeure de ce matériau ternaire. En effet, le désordre d'alliage est responsable de la localisation des charges à basse température dans des états de queue de bande qui entraîne des émissions de photoluminescence à des énergies inférieures aux énergies de coupure. Dans notre cas, nous avons observé un écart d'environ 20meV en dessous de l'émission bande à bande théorique pour un échantillon à 30% de Cd. Nos ajustements de spectres effectués par des fonctions gaussiennes reflètent cet effet de localisation. Un modèle basé sur une statistique gaussienne associée aux fluctuations d'alliage autour d'un gap moyen et une statistique de Boltzman a été développé pour ajuster dans un premier temps des spectres d'absorption puis pour ajuster les spectres de photoluminescence. Ce modèle nous a permis d'ajuster étroitement les spectres de photoluminescence et d'absorption, tout en prenant en compte intrinsèquement le désordre d'alliage du matériau. Nous avons ainsi constaté que l'ajustement des spectres par des fonctions gaussiennes comme il est réalisé communément dans la littérature permet de trouver les bons écarts entre les pics d'émission et donc les bonnes énergies d'ionisation. Seule la position des pics d'émission est affectée par le désordre d'alliage, les charges se recombinaient dans la queue d'Urbach entraînant des pics d'émission à plus basse énergie.

En ce qui concerne la couche de  $\text{CdZnTe}$ , nos études ont porté sur la comparaison des paramètres de croissance et l'identification d'impuretés ou défauts responsables de l'absorption infrarouge de certaines zones de lingot. Un échantillon issu du commerce qui présente une excellente qualité cristalline a servi de référence. Des impuretés alcalines provenant de l'ampoule de quartz servant à la synthèse de la charge initiale solide de  $\text{CdZnTe}$  semblent migrer dans le matériau pendant la synthèse puis s'introduire en sites interstitiels dans le réseau cristallin du lingot de  $\text{CdZnTe}$  pendant la phase de croissance jouant alors un rôle de donneur. Ces impuretés permettent la complexation de la lacune de Cd, défaut intrinsèque du  $\text{CdZnTe}$  et entraînent un pic de photoluminescence caractéristique de centres A, complexe accepteur formé par la lacune de Cd et ces niveaux donneurs alcalins. Des mesures de microscopie infrarouge ont mis en évidence la présence d'inclusions de Cd qui perturbent le réseau cristallin et permettent probablement l'introduction de ces atomes alcalins dans ces sites interstitiels dans les zones proches des bords du lingot. La zone absorbante située plutôt au coeur du lingot ne présente pas ces impuretés alcalines mais présente une transition très profonde dans l'infrarouge associée à la lacune de cadmium comme défaut accepteur et à des antisites de tellure comme défaut donneur. Le caractère absorbant de cette zone du lingot serait dû à la présence de ces antisites de Te probablement liés à un excès de Te dans la zone absorbante. Dans la zone non absorbante, nous avons d'ailleurs identifié un pic de photoluminescence lié à la présence de lacunes de Te, ce qui montre une plus faible stoechiométrie en Te dans cette zone.

Enfin, le troisième matériau auquel nous nous sommes intéressés, le  $\text{CdS}$ , a été étudié en comparant l'effet des différents modes de dépôt, bain chimique ou sublimation ainsi que les traitements thermiques effectués pendant et après la croissance. Nos mesures optiques par photoluminescence nous ont permis d'étudier les différents effets des techniques de croissance CBD et CSS sur le matériau  $\text{CdS}$ , ainsi que les conséquences des différents recuits après croissance. La signature optique de l'oxygène en site interstitiel a été identifiée pour la première fois sur un échantillon réalisé par CBD et recuit sous oxygène. D'autre part, l'échantillon CSS réalisé sous flux d'oxygène de même que l'échantillon CSS recuit sous oxygène

présentent un pic lié à la formation du composé CdO. Il semble donc que l'oxygène ne s'incorpore pas de la même façon selon le mode de dépôt utilisé. Il faut noter par ailleurs que les lacunes de soufre sont des défauts toujours présent dans le matériau excepté après le recuit sous CdCl<sub>2</sub> où le pic de PL associé est moins intense. Il semble que le recuit sous CdCl<sub>2</sub> favorise la migration d'atomes de Cd en sites interstitiels comme le montre l'intensité dominante du pic de PL associé à ces derniers.

Ainsi, nous avons observé que le même traitement thermique a un impact différent sur la couche de CdS suivant la méthode dépôt utilisée, et entraîne une modification de l'efficacité de la cellule solaire finale. Enfin, il semble qu'un point important de l'amélioration du rendement des cellules solaires soit liée à la présence d'atomes de cadmium en site interstitiel, défauts donneurs. Par leur nature électronique, ces défauts interviennent dans le dopage n de la couche de CdS. On peut supposer que ce sont alors ces défauts qui contrôlent le dopage n de la couche. Ces atomes de cadmium peuvent être diffusés vers la jonction pendant le recuit final du dispositif et ainsi être un des facteurs participant à l'augmentation du rendement de la cellule.

Les études que nous avons effectuées durant ce travail de thèse nous ont donc permis d'apporter une contribution à l'identification des dopants intrinsèques et extrinsèques intervenant dans les matériaux semi-conducteurs II-VI (CdHgTe, CdZnTe, et CdS). Ce travail a donc une portée assez fondamentale mais aussi appliquée puisque les matériaux étudiés sont au coeur de dispositifs optoélectroniques tels que les détecteurs infrarouge et les cellules photovoltaïques.

Le banc expérimental de photoluminescence mis en place pendant cette thèse pourrait permettre un contrôle systématique de l'activation de l'arsenic pour le dopage p du CdHgTe. De plus, les conditions de pression et de température lors de la croissance de lingots de CdZnTe pourraient être optimisées en mesurant par photoluminescence l'évolution des pics associés aux lacunes de Cd, de Te et d'antisites de Te. Des mesures de résistivité systématiques pourraient également être envisagées pour vérifier la présence de ces niveaux compensateurs donneurs antisites de Te dans le lingot. Enfin, des modifications des conditions de synthèse pourraient être effectuées en particulier en utilisant un creuset en pBN pour réaliser la synthèse de la charge solide. Ainsi, la pureté du matériau devrait être améliorée. Pour finir, les études optiques du CdS réalisées pendant ce travail de thèse ouvrent la voie de la compréhension de l'incorporation des atomes de Cd en sites interstitiels dans le matériau et du lien avec l'optimisation du rendement des cellules solaires par différents traitements thermiques pendant et après le dépôt.



# Bibliographie

- [1] P. Tribolet, J. Chatard, P. Costa, and A. Manissadjian. *Progress in HgCdTe homojunction infrared detectors*. J. Cryst. Growth **184**, 1262 (1998).
- [2] G. Destefanis. *Electrical doping of HgCdTe by ion implantation and heat treatment*. J. Cryst. Growth **86**, 700 (1990).
- [3] L. Mollard, G. Destefanis, G. Bourgeois, A. Ferron, N. Baier, O. Gravrand, J. P. Barnes, A. M. Papon, F. Milesi, A. Kerlain, and L. Rubaldo. *Status of p-on-n arsenic implanted HgCdTe technologies*. J. Electron. Mater. **40**, 1830 (2011).
- [4] S. Katsuki and M. Kunimune. *The band structures of alloy system  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  calculated by the pseudopotential methods*. J. Phys. Soc. Jap. **31**, 415 (1971).
- [5] R. Legros and R. Triboulet. *Photoluminescence of cd-rich  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  alloys ( $0.7 < x < 1$ )*. J. Crystal Growth **72**, 264 (1985).
- [6] Y. Varshni. *Temperature dependence of energy gap in semiconductors*. Physica **34**, 149 (1967).
- [7] A. Rogalski and P. Martyniuk. *InAs/GaInSb superlattices as a promising material system for third generation infrared detectors*. Infrared Phys. Technol. **48**, 39 (2006).
- [8] M. B. Reine, A. K. Sood, and T. J. Tredwell. *Semiconductor and Semimetals, Vol. 18* (R. K. Willardson and A. C. Beer, Academic, New York, 1981).
- [9] R. Levy and J. Jonathan. *L'optique non linéaire et ses matériaux* (EDP Sciences, 2000).
- [10] J. H. Dinan and S. B. Qadri. *Heteroepitaxial growth of ZnCdTe by molecular-beam epitaxy*. J. Vac. Sci. Technol. A **3**, 851 (1985).
- [11] J. H. Dinan and S. B. Qadri. *Heteroepitaxial growth of ZnCdTe by molecular-beam epitaxy*. Thin Solid Films **131**, 267 (1985).
- [12] P. Rudolph and M. Mühlberg. *Basic problems of vertical bridgman growth of CdTe*. Mater. Sci. Eng. B **16**, 8 (1993).
- [13] K. Zanio and R. W. ad A.C. Beer. *Cadmium telluride* (New York : Academic Press, New York, USA, 1978).
- [14] M. Mühlberg, P. Rudolph, C. Genzel, B. B. Wermke, and U. Becker. *Crystalline and chemical-quality of cdte and  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  grown by the bridgman method in low-temperature gradients*. J. Cryst. Growth **101**, 275 (1990).
- [15] L. Casagrande, D. Marzio, M. Lee, D. Larson, M. Dutley, and T. Fanning. *Vertical bridgman growth and characterization of large-diameter single-crystal CdTe*. J. Crystal Growth **128**, 576 (1993).
- [16] S.-F. Zhu, B.-J. Zhao, Q.-F. Li, F.-L. Yu, S.-Y. Shao, and X.-H. Zhu. *Modified growth of  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  single crystals*. J. Crystal Growth **208**, 264 (2000).
- [17] J. Greenberg. *P-t-x phase equilibrium and vapor pressure scanning of non-stoichiometry in CdTe*. J. Cryst. Growth **161**, 1 (1996).

- [18] M. Astles. *Copper, Properties of Narrow Gap Cadmium-Based Compounds* (INSPEC, Londres, UK, 1994).
- [19] P. Capper. *Bulk Growth of Mercury Cadmium Telluride (MCT) in Mercury Cadmium Telluride : Growth, Properties and Applications* (John Wiley Sons, Ltd, Chichester, UK, 2011).
- [20] D. Covington, J. Comas, and P. Yu. *Iron doping in gallium-arsenide by molecular-beam epitaxy*. Appl. Phys. Lett. **37**, 1094 (1980).
- [21] J. Arias, M. Zandian, J. Bajaj, J. Pasko, L. Bubulac, S. Shin, and R. D. Wames. *Molecular beam epitaxy HgCdTe growth-induced void defects and their effect on infrared photodiodes*. J. Electron. Mater. **24**, 521 (1995).
- [22] Y. Chang, C. R. Becker, C. H. Grein, J. Zhao, C. Fulk, T. Casselman, X. J. W. R. Kiran, E. Robinson, S. Y. An, S. Mallick, S. Sivananthan, T. Aoki, C. Z. Wang, D. J. Smith, S. Velicu, J. Zhao, J. Crocco, Y. Chen, G. Brill, N. D. P. S. Wijewarnasuriya, R. Sporcken, and V. Nathan. *Surface morphology and defect formation mechanisms for HgCdTe (211)b grown by molecular beam epitaxy*. J. Electron. Mater. **37**, 1171 (2008).
- [23] E. Selvig, C. R. Tonheim, T. Lorentzen, K. O. Kongshaug, T. Skauli, and R. Haakenaasen. *Defects in HgTe and CdHgTe grown by molecular beam epitaxy..* J. Electron. Mater. **37**, 1444 (2008).
- [24] I. Kenworthy, P. Capper, C. L. Jones, J. J. G. Gosney, and W. G. Coates. *Determination of acceptor ionisation energies in  $Cd_xHg_{1-x}Te$* . Semicond. Sci. Technol. **5**, 854 (1990).
- [25] E. Finkman and Y. Nemirovsky. *Electrical properties of shallow levels in p-type HgCdTe*. J. Appl. Phys. **59**, 1205 (1986).
- [26] A. T. Hunter and T. C. McGill. *Luminescence from HgCdTe alloys*. J. Appl. Phys. **52**, 5779 (1981).
- [27] F. Yue, J. Chu, J. Wu, Z. Hu, Y. Li, and P. Yang. *Modulated photoluminescence of shallow levels in arsenic-doped  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  ( $x \approx 0.3$ ) grown by molecular beam epitaxy*. Appl. Phys. Lett. **92**, 121916 (2008).
- [28] N. Dai, Y. Chang, X. G. Wang, B. Li, and J. H. Chu. *Photo-electronic phenomena in narrow gap  $Hg_{1-x}Cd_xTe$* . Curr. Appl. Phys. **2**, 365 (2002).
- [29] M. Berding, M. Schilfgaard, and A. Sher. *First principles calculation of native defect densities in  $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$* . Phys. Rev. B **50**, 1519 (1994).
- [30] H. Vydyanaty. *Incorporation of dopants and native defects in bulk  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  crystals and epitaxial layers*. J. Cryst. Growth. **161**, 64 (1996).
- [31] M. Tanaka, K. Ozaki, H. Nishino, H. Ebe, and Y. Miyamoto. *Electrical properties of hgccte epilayers doped with silver using an agno3 solution*. J. Electron. Mater. **27**, 579 (1998).
- [32] P. S. Wijewarnasuriya, I. K. Sou, J. Kim, K. K. Mahavadi, M. B. S. Sivananthan, and J. P. Faurie. *Electrical properties of li-doped  $hg_{1-x}cd_xte(100)$  by molecular beam epitaxy*. Appl. Phys. Lett. **51**, 2045 (1987).
- [33] M. Chu, S. Terterian, P. Wang, S. Mesropian, H. Gurgenian, and D. Pan. *Au-doped hgccte for infrared detectors and focal plane arrays*. Proc. SPIE **4454**, 116 (2011).
- [34] P. Capper. *Properties of Narrow Gap Cadmium-Based Compounds* (INSPEC, Londres, UK, 1994).
- [35] O. K. Wu, G. S. Kamath, W. A. Radford, P. R. Brat, and E. A. Patten. *Chemical doping of HgCdTe by molecular-beam epitaxy*. J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 1034 (1990).
- [36] T. H. Myers, K. A. Harris, R. W. Yanka, L. M. Mohnkern, R. J. Williams, and G. K. Dudoff. *Dopant diffusion in HgCdTe grown by photon assisted molecular-beam epitaxy*. J. Vac. Sci. Technol. A **3**, 1438 (1985).

- [37] M. Berding, A. Sher, and M. V. Schifgaard. *Defect modeling studies in HgCdTe and CdTe*. J. Electron. Mater. **24**, 1127 (1995).
- [38] D. Chandra, M. Goodwin, M. Chen, and J. Dodge. *Influence of hg pressure on diffusion-coefficient of as in hgcdte*. J. Electron. Mater. **22**, 1033 (1993).
- [39] D. Chandra, M. Goodwin, M. Chen, and L. Magel. *Variation of arsenic diffusion-coefficients in hgcdte alloys with temperature and hg pressure-tuning of p-on-n double-layer heterojunction diode properties*. J. Electron. Mater. **24**, 599 (1995).
- [40] J. Baylet, P. Ballet, P. Castelein, F. Rothan, O. Gravrand, M. Fendler, E. Lafosse, J. Zanatta, J. Chamonal, A. Million, and G. Destefanis. *Tv/4 dual-band HgCdTe infrared focal plane arrays with a 25- $\mu$ m pitch and spatial coherence*. J. Electron. Mater. **35**, 1153 (2006).
- [41] J. Rothman, G. Perrays, P. Ballet, L. Mollard, S. Gout, and J. Chamonal. *Latest developments of hgcdte e-apds at cea leti-minatec*. J. Electron. Mater. **37**, 1303 (2008).
- [42] H. Schaake, M. Kinch, D. Chandra, F. Aqariden, P. Liao, D. Weirauch, C. Wan, R. Scritchfield, W. Sullivan, J. Teherani, and H. Shih. *High-operating-temperature mwir detector diodes*. J. Electron. Mater. **37**, 1401 (2008).
- [43] M. A. Berding and A. Sher. *Amphoteric behavior of arsenic in HgCdTe*. Appl. Phys. Lett. **74**, 685 (1999).
- [44] H. R. Vydyanath. *Amphoteric behavior of group v dopants in (hg,cd)te*. Semicond. Sci. Technol. **5**, S213 (1990).
- [45] H. Schaake. *On the kinetics of the activation of arsenic as a p-type dopant in  $Hg_{1-x}Cd_xTe$* . J. Electron. Mater. **30**, 789 (2001).
- [46] P. Ballet, B. Polge, X. Biquard, and I. Alliot. *Extended x-ray absorption fine structure of arsenic in HgCdTe : The effect of the activation anneal*. J. Electron. Mater. **38**, 1726 (2009).
- [47] P. Capper, M. Astles, S. Irvine, J. Arias, S. Rolland, and D. Shaw. *Properties of Narrow gap-cadmium based compounds* (INSPEC, Londres, UK, 1994).
- [48] R. Korenstein, R. Olson, D. Lee, P. Liao, and C. Castro. *Copper outdiffusion from cdznte substrates and effect on the properties of metalorganic chemical deposition-grown HgCdTe*. J. Electron. Mater. **24**, 511 (1995).
- [49] T. Myers, K. Harris, R. Yanka, L. Mohnkern, R. Williams, and G. Dudoff. *Dopant diffusion in HgCdTe grown by photon assisted molecular-beam epitaxy*. J. Vac. Sci. Technol. B **10**, 1438 (1992).
- [50] P. Emanuelsson, P. Omling, H. Grimmeiss, B. Meyer, M. Wienecke, and M. Schenk. *Identification of the cadmium vacancy in cdte by electron-paramagnetic-resonance*. Phys. Rev. B. **47**, 15578 (1993).
- [51] F. Bryant, D. Totterdell, and W. Hagston. *Identification of edge and exciton emission centres in cdte*. J. Phys. C : Solid St. Phys. **4**, 641 (1971).
- [52] H.-Y. Shin and C.-Y. Sun. *The exciton and edge emissions in CdTe crystals*. Mater. Sci. Engin. B **52**, 78 (1998).
- [53] R. List. *Formation and electrical effects of process induced dislocations in hgcdte*. J. Vac. Sci. Technol. B10 **4**, 1651 (1992).
- [54] L. Buubulac, W. Tennant, D. Edwall, E. Gertner, and J. Robinson. *Cathodoluminescence of hgcdte and cdte on cdte and sapphire*. J. Vac. Sci. Technol. A3 **1**, 163 (1985).
- [55] G. Woolhouse, T. Magee, H. Kawayoshi, C. Leung, and R. Ormond. *Overview of microstrutual defect development in interfacial regions of HgCdTe and CdTe layers grown on CdTe and alternate substrates*. J. Vac. Sci. Technol. A **3**, 83 (1985).

- [56] S. Kumar, A. Kapoor, A. Nagpal, S. Sharma, D. Verma, A. Kumar, R. Raman, and P. Basu. *Effect of substrate dislocations on the hg in-diffusion in cdznte substrates used for hgcdte epilayer growth*. J. Cryst. Growth **297**, 311 (2006).
- [57] R. Triboulet and P. Siffert. *CdTe and Related Compounds ; Physics, Defects, Hetero- and Nano-structures, Crystal Growth, Surfaces and Applications*. (Elsevier, Oxford, UK, 2010).
- [58] J. Shen, D. Aidun, L. Regel, and W. Wilcox. *Characterization of precipitates in cdte and  $cd_{1-x}zn_xte$  grown by vertical bridgman-stockbarger technique*. J. Cryst. Growth **132**, 250 (1993).
- [59] E. Belas, M. Bugarl, R. Grill, P. Horodysky, R. Fes, J. Franc, P. Moravec, Z. Matej, and P. Hoschl. *Elimination of inclusions in cdznte substrates by post-growth annealing*. II-VI workshop (2006).
- [60] J. Tower, S. Tobin, M. Kestigian, P. Norton, A. Bollong, H. Schaake, and C. Ard. *CdZnTe substrate impurities and their effects on liquid-phase epitaxy HgCdTe*. J. Electron. Mater. **24**, 497 (1995).
- [61] A. Noda, H. Kurita, and R. Hirano. *Bulk growth of CdZnTe/CdTe crystals*. in Book : Mercury Cadmium Telluride Growth, Properties and Applications **52**, 78 (2011).
- [62] A. Koyama, A. Hichiwa, and R. Hirano. *Recent progress in cdznte crystals*. J. Electron. Mater. **28**, 683 (1999).
- [63] B. Yang, Y. Ishikawa, Y. Doumae, T. Miki, T. Ohyama, and M. Isshiki. *Growth and characterization of high purity cdte single crystals*. J. Cryst. Growth **172**, 370 (1997).
- [64] H. Vydyanath, J. Ellsworth, J. Parkinson, J. Kennedy, B. Dean, C. Johnson, G. Neugebauer, J. Sepich, and P. Liao. *Thermomigration of te precipitates of (cd,zn)te substrate characteristics for the fabrication of lwir (hg,cd)te photodiodes*. J. Electron. Mater. **22**, 1073 (1993).
- [65] B. Li, J. Zhu, X. Zhang, and J. Chu. *Effect of annealing on near-stoichiometric and non-stoichiometric cdznte wafers*. J. Cryst. Growth **181**, 204 (1997).
- [66] J. Poortmans and V. Arkhipov. *Thin film solar cells* (Wiley Series in Materials for Electronic Optoelectronic Applications, 2007).
- [67] F. Proise. *Caractérisation de cellules solaires à base de CdTe polycristallin*. Ph.D. thesis, Ecole Normale supérieure Cachan (2010).
- [68] X. Wu. *High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells*. Sol. Energy **77**, 803 (2004).
- [69] N. Baier. *Mécanismes de transport de charges dans le tellure de cadmium polycristallin, application à la détection de rayons X et  $\gamma$* . Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier Grenoble (2007).
- [70] J. Greenberg. *P-t-x phase equilibrium and vapor pressure scanning of non-stoichiometry in the Cd-Zn-Te system*. Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. **238**, 196 (2003).
- [71] P. Boieriu, R. Sporken, Y. Xin, N. Browning, and S. Sivananthan. *Wurtzite CdS on CdTe grown by molecular beam epitaxy*. J. Electron. Mater. **29**, 718 (2000).
- [72] O. Akinci, H. H. Gürel, and H. Unlü. *Semi-empirical tight binding modelling of CdS/Te/CdTe, ZnSSe/ZnSe and ZnSSe/CdSe heterostructures*. Thin solid films **517**, 2431 (2009).
- [73] M. Rohlfing, P. Kruger, and J. Pollmann. *Quasiparticle band structure of CdS*. Phys. Rev. Lett. **75**, 3489 (1995).
- [74] D. B. Mitzi. *Solution processing of inorganic materials* (Wiley, 2009).
- [75] J. Han, C. Spanheimer, G. Haindl, G. Fu, V. Krishnakumar, J. Schaffner, C. Fan, K. Zhao, and a. W. A. Klein. *Optimized chemical bath deposited cds layers for the improvement of cdte solar cells*. Sol. Ener. Mater. and Sol. Cells. **95**, 816 (2011).
- [76] H. Moutinho, D. Albin, Y. Yan, R. Dhere, X. Li, C. Perkins, C.-S. Jiang, B. To, and M. Al-Jassim. *Deposition and properties of cbd and css cds thin films for solar cell application*. Thin Solid Films **436**, 175–180 (2003).

- [77] B. Kulp and R. Kelley. *Displacement of the sulfur atoms in cds by electron bombardment*. J. Appl. Phys. **31**, 1057 (1960).
- [78] A. E. Abken, D. P. Halliday, and K. Durose. *Photoluminescence study of polycrystalline photovoltaic CdS thin film layers grown by close-spaced sublimation and chemical bath deposition*. J. Appl. Phys **105**, 064515 (2009).
- [79] R. Mendoza-Pérez, J. Aguilar-Hernandez, J. Sastre-Hernandez, N. Ximello-Quiebras, G. Contreras-Puente, G. Santana-Rodriguez, O. Vigil-Galan, E. Moreno-Garcia, and A. Morales-Acevedo. *Photoluminescence characteristics of cds layers deposited in a chemical bath and their correlation to cds/cdte solar cell performance..* Solar Energy **80**, 682 (2006).
- [80] K.-T. Chen, Y. Zhang, S. Egarievwe, M. Goerge, A. Burger, C.-H. Su, Y.-G. Sha, and S. Lehoczky. *Post-growth annealing of CdS crystals grown by physical vapor transport*. J. Cryst. Growth **166**, 731 (1996).
- [81] Z. Rizwan, A. Zakaria, M. Ghazali, A. Jafari, F. Din, and R. Zamiri. *Effect of annealing temperature on the optical spectra of CdS thin films deposited at low solution concentrations by chemical bath deposition (cbd) technique*. Int. J. Mol. Sci. **12**, 1293 (2011).
- [82] S. Vatavu, H. Zhao, I. Caraman, P. Gasin, and C. Ferekides. *Photoluminescence studies of CdTe/SnO<sub>2</sub> and CdTe/CdS heterojunctions : The influence of oxygen and the CdCl<sub>2</sub> heat treatment*. Thin solid films **519**, 7176 (2011).
- [83] J. Lee. *Effects of heat treatment of vacuum evaporated CdCl<sub>2</sub> layer on the properties of CdS/CdTe solar cells*. Cur. Appl. Phys. **11**, 103 (2011).
- [84] C. Kittel. *Introduction to solid state physics* (Wiley, Chichester, Sussex, UK, 1976).
- [85] G. H. Wannier. *The structure and electronic excitation levels in insulating crystals*. Phys. Rev. **52**, 191 (1937).
- [86] P. Yu and M. Cardona. *Fundamentals of Semiconductors* (Springer-Verlag, 2003).
- [87] J. Tomm, K. Herrmann, and A. Yunovich. *Infrared photoluminescence in narrow-gap semiconductors*. Phys. Status Solidi A **122**, 1 (1990).
- [88] J. Shao, L. Ma, X. Lü, W. Lu, J. Wu, F.-X. Zha, Y.-F. Wei, Z.-F. Li, S.-L. Guo, J.-R. Yang, L. He, and J.-H. Chu. *Evolution of infrared photoreflectance lineshape with temperature in narrow-gap HgCdTe epilayers*. Appl. Phys. Lett. **93**, 131914 (2008).
- [89] H. Tuffigo. *Propriétés optiques des puits quantiques et superréseaux CdTe/CdZnTe*. Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier Grenoble (1990).
- [90] E. Monterrat. *Spectroscopie optique d'hétérostructures CdHgTe/CdTe*. Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier Grenoble (1992).
- [91] F. Dal'bo. *Spectroscopie optique d'hétérostructures à base de CdTe épitaxiées par jets moléculaires*. Ph.D. thesis.
- [92] K. R. Zanio. *Semiconductors and Semimetals* (Academik, New York, 1973).
- [93] W. Stadler, D. Hofmann, H. Alt, T. Muschik, B. Meyer, E. Weigel, G. M.-V. Kristall, M. Salk, E. Rupp, and K. Benz. *Optical investigations of defects in CdZnTe*. Phys. Rev. B **51**, 10619 (1995).
- [94] S. Jain. *Photoluminescence study of cadmium zinc telluride*. Ph.D. thesis, Eberly College of Arts and Sciences, West Virginia University (2001).
- [95] G. Brunthaler, W. Jantsch, U. Kaufmann, and J. Schneider. *An a-center in CdTe*. J. Phys : Condens. Matter **1**, 1925 (1989).



- [96] D. M. Hofmann, P. Omling, K. W. B. H. G. Grimmeiss, B. K. Meyer, and D. Sinerius. *Identification of the chlorine-a center in CdTe*. Phys. Rev. B : Condens. Matter **45**, 6247 (1992).
- [97] S. Seto, A. Tanaka, F. Takeda, and K. Matsuura. *Annealing behavior of bound exciton lines in high quantity cdte*. J. Cryst. Growth **138**, 346 (1994).
- [98] V. V. Ushakov and Y. V. Klevkov. *Y and z luminescence of polycrystalline cadmium telluride*. Phys. Solid State **52**, 2345 (2010).
- [99] V. Consonni. *Optical properties of CdTe* (Elsevier, Oxford, UK, 2010).
- [100] T. Taguchi, J. Schirafuji, and Y. Inuishi. *Lattice defects and photoconductive lifetime in CdTe single crystals grown from solution*. Phys. State Solidi B **68**, 727 (1975).
- [101] T. Schmidt, K. Lischka, and W. Zulehner. *Excitation-power dependence of the near-band-edge photoluminescence of semiconductors*. Phys. Rev B, **45**, 8989 (1992).
- [102] Z. Feng, A. Mascarenhas, and W. Choyke. *Low-temperature photoluminescence spectra of (001) CdTe-films grown by molecular-beam epitaxy at different substrate temperatures*. J. Lumin. **35**, 329 (1986).
- [103] J. Espinosa, J. Gracia, H. Navarro, A. Zehe, and R. Triboulet. *Study of the photoluminescence spectrum in high purity CdTe*. J. Lumin. **28**, 163 (1983).
- [104] Q. Kim and D. Langer. *Effects of excitation intensity on photoluminescence of pure cdte*. Phys. Stat. Sol. (b) **122**, 263 (1984).
- [105] G. Badano, A. Million, B. Canava, P. Tran-van, and A. Etcheberry. *Fast detection of precipitates and oxides on CdZnTe surfaces by spectroscopic ellipsometry*. J. Electron. Mater **36**, 1077 (2007).
- [106] Seeger. *Semiconductor physics 9th edition* (Springer, Troy, New York, 1973).
- [107] K. Seeger. *Semiconductor physics : an introduction, p.166* (Springer, New York, 1973).
- [108] A. Schenk. *Spatially-variable drift mobility model for  $hg_{1-x}cd_xte$  diodes*. Phys. Status Solidi A **122**, 413 (1990).
- [109] P. Hoschl, P. Moravec, V. Prosser, V. Szcs, and R. Grill. *Galvanomagnetic properties of  $phg_{1-x}cd_xte$* . Phys. Status Solidi B-basic research **145**, 637 (1988).
- [110] F. Schubert. *Phys. Foun. of sol. state.dev* (Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, New York, 2007).
- [111] A. Lusson, F. Fuchs, and Y. Marfaing. *Systematic photoluminescence study of  $Cd_xHg_{1-x}Te$  alloys in a wide composition range*. J. Cryst. Growth. **101**, 673 (1990).
- [112] V. I. Ivanov-Omskii, N. L. Bazhenov, and K. D. Mynbaev. *Effect of alloy disorder on photoluminescence in  $Hg_{1-x}Cd_xTe$* . Phys. Status Solidi B **246**, 1858 (2009).
- [113] D. C. Look. *Electrical and optical properties of p-type ZnO*. Semicond. Sci. Technol. **20**, S55 (2005).
- [114] D. C. Look, H. L. Mosbacker, Y. M. Strzhemechny, and L. J. Brillson. *Effects of surface conduction on hall-effect measurements in ZnO*. Superlattices Microstruct. **38**, 406 (2005).
- [115] G. D. Watkins. *Negative-u properties for defects in solids*. Festkorper Probleme XXIV. Advances in Solid State Physics. Plenary Lectures of the 48th Annual Meeting of the German Physical Society **XXXIV**, 163 (1984).
- [116] D. E. Cooper and W. A. Harrison. *Possible negative-u properties of the cation vacancy in HgCdTe*. J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 1112 (1990).
- [117] P. Anderson. *Defects in HgTe and CdHgTe grown by molecular beam epitaxy.* Phys. Rev. Lett. **34**, 1975 (1975).
- [118] G. Baraff, E. Kane, and M. Schlüter. *Silicon vacancy : a possible .*

- [119] G. Watkins and J. Troxell. *Negative-u properties for point defects in silicon*. Phys. Rev. Lett. **44**, 593 (1980).
- [120] J. Troxell and G. Watkins. *Interstitial boron in silicon : A negative-u system*. Phys. Rev. B. **22**, 921 (1980).
- [121] R. Harris, J. Newton, and G. Watkins. *Negative-u properties for interstitial boron in silicon*. Phys. Rev. Lett. **48**, 1271 (1982).
- [122] H. Hoffmann. *Does interstitial boron in silicon possess negative-u properties ?*. Phys. Rev. Lett. **51**, 1722 (1983).
- [123] J. Newton, A. Chatterjee, R. Harris, and G. Watkins. *Negative-u properties of the lattice vacancy in silicon*. Physica **116**, 219 (1983).
- [124] M. O'Brien and C. Chancey. *The jahn-teller effect : and introduction and current review*. Am. J. Phys. **61**, 688 (1993).
- [125] I. Bersuker. *The Jahn Teller effect* (Rensselaer Polytechnic Institute, University press, Cambridge,UK, 2006).
- [126] R. DeWames. private communication (2011).
- [127] F. Schubert. *Fundamentals of Infrared Detector Materials, Chapter 4, p.39* (SPIE Press, Bellingham, Washington, 2007).
- [128] A. Rogalski. *HgCdTe infrared detector material : history, status and outlook*. Rep. Prog. Phys. **68**, 2267 (2005).
- [129] B. Zandi, D. Vasileksa, and P. Wijewarnasuriya. *Modeling Mercury Cadmium Telluride (HgCdTe) Photodiodes* (U.S. Army Research Laboratory, U.S. Army Research Laboratory, Adelphi, MD, 2009).
- [130] W. Harrison. *Coulomb interactions in semiconductors and insulators*. Phys. Rev. B **31**, 2121 (1985).
- [131] S. Shin, M. Chu, A. Vanderwyck, M. Lanir, and C. Wang. *Electrical properties of as-grown  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  epitaxial layers*. J. Appl. Phys. **51**, 3772 (1980).
- [132] X. Biquard, I. Alliot, and P. Ballet. *Extended x-ray absorption fine structure study of arsenic in HgCdTe : p-type doping linked to nonsubstitutional as incorporation in an unknown ashg8 structure*. J. Appl. Phys. **106**, 103501 (2009).
- [133] Q. Ma, D. Raoux, and S. Bénazeth. *Local structure of as. telm .glasses studied by differentia x-ray anomalous scattering and x-ray-absorption spectroscopy*. Phys. Rev. B **48**, 16332 (1993).
- [134] M. Dongol, T. Gerber, M. Hafiz, M. Abou-Zied, and A. Elhady. *On the structure of  $As_2Te_3$  glass*. J. Phys. Condens. Matter **18**, 6213 (2006).
- [135] R. Miles. *Electron and hole mobilities in HgCdTe in Capper, Properties of Narrow Gap Cadmium-Based Compounds* (INSPEC, Londres, UK, 1994).
- [136] W. Scott, E. Stelzer, and R. Hager. *Electrical and far-infrared optical-properties of p-type  $Hg_{1-x}Cd_xTe$* . J. Appl. Phys. **47**, 1408 (1976).
- [137] Y. Chang, C. H. Grein, M. F. S. Sivananthan, V. Nathan, and S. Guha. *Narrow gap HgCdTe absorption behavior near the band edge including nonparabolicity and the urbach tail*. Appl. Phys. Lett. **89**, 62109 (2006).
- [138] Y. Chang, S. Guha, C. Grein, S. Velicu, M. Flatté, V. Nathan, and S. Sivananthan. *Absorption of narrow-gap HgCdTe near the band edge including nonparabolicity and the urbach tail*. Appl. Phys. Lett. **36**, 1000 (2007).

- [139] K. Moazzami, J. Phillips, D. Lee, S. Krishnamurthy, G. Benoit, Y. Fink, and T. Tiwald. *Detailed study of above bandgap optical absorption in HgCdTe*. J. Electron. Mater. **34**, 773 (2005).
- [140] E. Finkman and S. Schacham. *The exponential optical absorption band tail of  $Hg_{1-x}Cd_xTe$* . J. Appl. Phys. **56**, 2896 (1984).
- [141] Y. Chang, G. Badano, J. Zhao, Y. Zhou, R. Ashokan, C. Grein, and V. Nathan. *Near-bandgap infrared absorption properties of HgCdTe*. J. Electron. Mater. **33**, 709 (2004).
- [142] P. Wurfel. *The chemical potential of radiation*. J. Phys. C : Solid State Phys. **15**, 3967 (1982).
- [143] U. Rau and J. H. Werner. *Radiative efficiency limits of solar cells with lateral band-gap fluctuations*. Appl. Phys. Lett **84**, 3735 (2004).
- [144] J. H. Werner and H. H. Güttler. *Barrier inhomogeneities at schottky contacts*. J. Appl. Phys. **69**, 1522 (1991).
- [145] D. Olego, J. Faurie, S. Sivanathan, and P. Raccach. *Optoelectronic properties of  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  films grown by molecular beam epitaxy on GaAs substrates*. Appl. Phys. Lett **47**, 1172 (1985).
- [146] N. Magnea, F. Dalbo, J. Pautrat, A. Million, L. DiCioccio, and G. Feuillet. *Molecular beam epitaxial growth of  $cd_{1-x}Zn_xTe$  matched to HgCdTe alloys*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **90**, 455 (1987).
- [147] J. Reno and E. Jones. *Determination of the dependence of the band-gap energy on composition for  $Cd_{1-x}Zn_xTe$* . Phys. Rev. B **45**, 1440 (1992).
- [148] K. Oettinger, D. Hofmann, A. Efros, B. Meyer, M. Salk, and K. Benz. *Excitonic line broadening in bulk grown  $Cd_{1-x}Zn_xTe$* . J. Appl. Phys. **71**, 4523 (1992).
- [149] S. Tobin, F. Smith, P. Norton, J. Wu, M. Dudley, D. Dimarzio, and L. Casagrande. *The relationship between lattice matching and crosshatch in liquid-phase epitaxy HgCdTe on CdZnTe substrates*. J. Electron. Mater. **5**, 697 (1995).
- [150] R. Triboulet and P. Siffert. *CdTe and Related Compounds ; Physics, Defects, Hetero- and Nano-structures, Crystal Growth, Surfaces and Applications*. (Elsevier, Oxford, UK, 2010).
- [151] E. Molva, J. Pautrat, K. Saminadayar, G. Milchberg, and N. Magnea. *Acceptor states in cdte and comparison with znte. general trends*. Phys. Rev.B **30**, 3344 (1984).
- [152] J. Hamann, A. Burchard, M. Deicher, T. Filz, S. Lany, V. Ostheimer, F. Strasser, H. Wolf, and T. Wichert. *Identification of Ag-acceptors in Ag-111/Cd-111 doped ZnTe and CdTe*. J. Crys. Growth **214**, 207 (2000).
- [153] S. Seto, A. Tanaka, Y. Masa, S. Dairaku, and M. Kawashima. *Annealing behavior of bound exciton lines in high quality cdte*. Appl. Phys. Lett. **53**, 1524 (1988).
- [154] J. M. Francou, K. Saminadayar, and J. L. Pautrat. *Shallow donors in cdte*. Phys. Rev. B **41**, 12035 (1990).
- [155] R. Bell. *Acceptor states in cdte and comparison with znte. general trends*. Solid State Commun. **16**, 913 (1975).
- [156] W. Ossau, T. Kuhn, and R. Bicknell-Tassius. *Linear and quadratic zeeman effects on pambe grown cdte*. J. Crys. Growth **101**, 135 (1990).
- [157] S. Seto, A. Tanaka, and M. Kawashima. *Correlation between electrical and photoluminescence measurements in high-quality p-type cdte*. J. Appl. Phys. **64**, 3658 (1988).
- [158] H. Brion, C. Mewes, I. Hahn, and U. Schäufele. *Infrared contrast of inclusions of cdte*. J. Cryst. Growth **134**, 282 (1993).
- [159] K. Nakagawa, K. Maeda, and S. Takeuchi. *Observation of dislocations in cadmium telluride by cathodoluminescence microscopy*. Appl. Phys. Lett. **34**, 574 (1979).

- [160] D. Brellier. *Communication privée* (2012).
- [161] J. Lambkin, L. Considine, S. Walsh, G. Oconnor, C. McDonagh, and T. Glynn. *Temperature dependence of the photoluminescence intensity of ordered and disordered  $\text{In}_{0.48}\text{Ga}_{0.52}\text{P}$* . Appl. Phys. Lett. **65**, 73 (1994).
- [162] D. Bimberg, M. Sondergeld, and E. Grobe. *Thermal dissociation of excitons bounds to neutral acceptors in high-purity gaas*. Phys. Rev. B **4**, 3451 (1971).
- [163] A. Castaldini, A. Cavallini, B. Fraboni, P. Fernandez, and J.Piqueras. *Comparison of electrical and luminescence data for the a center in cdte*. Appl. Phys. Lett. **69**, 3510 (1996).
- [164] C. Barnes and K. Zanio. *Photoluminescence in high-resistivity cdte : In.* J. Appl. Phys. **46**, 3959 (1975).
- [165] Z. Sobiesierski, I. Dharmadasa, and R. Williams. *Photoluminescence as a probe of semiconductor surfaces : Cdte and cds*. Journal of Crystal Growth **101**, 599 (1990).
- [166] G. Kulkarni, K. Rao, R. Raman, A. Pandey, R. Sharma, A. Garg, and M. Srivastava. *Quality assessment of cdznte (zn 4 %) crystals*. Physics of Semiconductor Devices pp. 311–316 (2007).
- [167] M. Chu, S. Terterian, D. Ting, C. C. Wang, H. K. Gurgonian, and S. Mesropian. *Tellurium antisites in cdznte*. Appl. Phys. Lett. **79**, 2728 (2001).
- [168] F. Bryant and E. Webster. *Threshold energy for atomic displacement in cadmium telluride*. Phys. Stat. Sol. **21**, 315 (1967).
- [169] A.Romeo, D. Bätzner, H. Zogg, C. Vignali, and A. Tiwari. *Influence of cds growth process on structural and photovoltaic properties of CdTe/CdS solar cells*. Solar Energy Mater. and Solar Cells **67**, 311 (2001).
- [170] T. S. Jeong, P. Y. Yu, and T. S. Kim. *Temperature dependence of the free excitons in a cds single crystal*. J. Kor. Phys. Soc. **36**, 102 (2000).
- [171] G. P. Yablonskii, Y. P. Rakovich, A. A. Gladyschuk, and V. V. Dolin. *Self-reversal of the lines of exciton photoluminescence in cds single crystals*. J. Appl. Spec. **60**, 234 (1994).
- [172] K. Hong, T. Jeong, C. Yoon, and Y. Shin. *The optical properties of cds crystal frown by the sublimation method*. J. Crys. Growth **218**, 19 (2000).
- [173] P. Y. Yu. *Enhancement of donor electronic raman scattering in CdS*. Phys. Rev. B **20**, 5280 (1979).
- [174] A. Vuylsteke and Y. Sihvonen. *Sulfur vacancy mechanism in pure CdS*. Phys. Rev. **113**, 40 (1959).
- [175] R. Mendoza-Pérez, J. Aguilar-Hernandez, J. Sastre-Hernandez, N. Ximello-Quiebras, G. Contreras-Puente, G. Santana-Rodriguez, O. Vigil-Galan, E. Moreno-Garcia., and A. Morales-Acevedo. *Photoluminescence characteristics of CdS layers deposited in a chemical bath and their correlation to CdS/CdTe solar cell performance*. Solar Energy **80**, 682 (2006).
- [176] J. Aguilar-Hernández, G. Contreras-Puente, A. Morales-Acevedo, O. Vigil-Galán, F. Cruz-Gandarilla, J. Vidal-Larramendi, A. Escamilla-Esquivel, H. Hernández-Contreras, M. Hesiquio-Garduño, A. Arias-Carbajal, M. Chavarría-Castañeda, and G. Arriaga-Mejía. *Photoluminescence and structural properties of cadmium sulphide thin films grown by different techniques*. Semicond. Sci. Technol. **18**, 111 (2003).
- [177] R. Pässler. *Parameter sets due to fittings of the temperature dependencies of fundamental bandgaps in semiconductors*. Phys. stat. sol. (b) **216**, 975 (1999).
- [178] J. Kokaj and A. E. Rakhshani. *Photocurrent spectroscopy of solution-grown cds films annealed in cdcl<sub>2</sub> vapour*. J. Phys. D : Appl. Phys. **37**, 1970–1975 (2004).

- [179] G. H. Hershman and F. A. Kröger. *High temperature hall effect measurements on cd rich CdS*. J. Solid State Chem. **2**, 483 (1970).
- [180] K. Mochizuki, M. Satoh, and K. Igaki. *Orange luminescence in CdS*. Jpn. J. Appl. Phys. **Part 1**, **22**, 1414 (1983).
- [181] V. Grin, V. Dyakin, A. Lyubchenko, and E. Salkov. *Characteristics of the optical quenching of the photocurrent in cds single crystals at low temperatures*. Sov. Phys. - Semicond. **8**, 329 (1974).
- [182] D. Thomas and J. Hopfield. *Optical properties of bound exciton complexes in cadmium sulfide*. Phys. Rev. **128**, 2135 (1962).
- [183] K. Maeda. *Nature of edge emission in cadmium sulfide*. J. Phys. Chem. Solids **26**, 1419 (1965).
- [184] D. Rose. *The effect of oxygen on CdTe-absorber solar cells deposited by close-spaced sublimation*. Ph.D. thesis, University of Colorado Boulder (1997).
- [185] C. Ferekides, F. Tampa, D. Marinskiy, S. Marinskaya, B. Tetali, D. Oman, and D. Morel. *Cds films prepared by the close-spaced sublimation and their influence on cdte/cds solar cell performance*. Proceeding de la 25ème conférence .
- [186] P. Thomas, C. Sébenne, and M. Balkanski. *Influence de l'oxygène sur les propriétés électriques du CdS en couche mince*. Rev. Phys. Appl. **5**, 683 (1970).
- [187] N. Susa, H. Watanabe, and M. Wada. *Effects of annealing in Cd or S vapor on photoelectric properties of cds single-crystals*. Jpn. J. Appl. Phys **15**, 2365 (1976).
- [188] M. R. Brown, A. F. J. Cox, W. A. Shand, and J. M. Williams. *The origin of the 2.0 ev emissions in pure and doped cadmium sulphide*. J. Lumin. **3**, 96 (1970).