

INTRODUCTION

Ce livre présente un recueil de sujets issus des corrigés, détaillés et élargis, des huit *petites classes* (travaux dirigés) accompagnant le cours « Nanomatériaux et applications électroniques » enseigné en troisième année à l'École polytechnique. Ce cours décrit les nanomatériaux et les nanostructures, à base de silicium (couches minces amorphes ou polycristallines, nanofils) et de carbone (graphène, nanotubes), dans le contexte de leurs applications électroniques (photopiles solaires, écrans plats, détecteurs de gaz, cathodes froides, etc.). L'esprit de ce cours s'étend donc des notions fondamentales de la physique (la mécanique quantique, la physique statistique, la physique du solide) jusqu'aux applications technologiques actuelles et émergentes.

Tandis que le cours magistral couvre essentiellement les aspects qualitatifs des phénomènes, matériaux et dispositifs, les *petites classes* à la base des thèmes de ce livre reprennent quantitativement certains sujets spécifiques depuis « les premiers principes » jusqu'à la vérification expérimentale du modèle établi. Elles suivent toutes les mêmes logique et format : construction d'un modèle à partir des bases de la physique statistique et quantique (ou, plus généralement, la physique du solide) et sa vérification sur des données expérimentales issues de la littérature, en un peu moins de deux heures d'enseignement. Il s'agit donc de « reconstituer » de façon pédagogique le parcours type suivi par un chercheur abordant un nouveau sujet de recherche. Les sujets traités portent sur les propriétés électroniques du silicium amorphe et polycristallin, du graphène et des nanotubes de carbone ; une grande partie des thèmes traités provient directement d'articles parus dans des journaux scientifiques spécialisés et, à ma connaissance, n'a pas encore fait l'objet de publication dans des ouvrages d'enseignement. La pédagogie se veut fidèle à la philosophie de l'enseignement polytechnicien : obtention formelle et rigoureuse – en précisant les hypothèses – de nouveaux résultats à partir de quelques postulats de base. La composante calculatoire est, par conséquent, parfois assez importante. Néanmoins, elle est toujours placée dans un contexte physique, notamment à l'étape de la validation du modèle par l'expérience et de l'interprétation phénoménologique de celui-ci.

Il est à noter qu'il s'agit d'un enseignement optionnel de troisième année à l'École (initialement dispensé en français, ensuite en anglais) qui fait partie de l'offre du Master international « Physique, Optique et Nanosciences » en tant que cours M1. De ce fait, l'audience est extrêmement hétéroclite, comprenant typiquement des élèves de l'École (par voie du concours ou en programme international), des « mastériens » provenant d'établissements français ou, le plus souvent, étrangers (russes, indiens, chinois, italiens, allemands...) et enfin, des étudiants coréens admis dans le cadre de l'accord existant entre l'École polytechnique et l'Université Kyung-Hee (Séoul).

Le bagage et la formation scientifiques très inégaux des étudiants – malgré l'exigence de prérequis en physique quantique et statistique – impose une approche pédagogique particulière. Les calculs mathématiques sont détaillés à un niveau supérieur à celui habituellement employé dans l'enseignement général à l'École. L'avantage de cette approche, en plus de clarifier tous les aspects formels, est de reconstituer les étapes intermédiaires, habituellement omises dans les articles de recherche se contentant assez souvent de donner uniquement le résultat final. Il en va de même des hypothèses de validité faites pendant la construction formelle des modèles : dans bien des cas celles-ci sont uniquement sous-entendues – et non pas explicitement annoncées – dans la littérature. Un autre trait caractéristique de cette pédagogie est l'attention particulière portée à la définition des diverses grandeurs physiques et, en particulier, à leurs dimensions : celles-ci sont rappelées – en

termes d'unités de mesure – à chaque fois qu'une nouvelle grandeur apparaît. L'homogénéité des expressions est régulièrement vérifiée, les applications numériques sont données explicitement et un accent particulier est mis sur la conversion d'unités du système SI en CGS et réciproquement (afin d'assurer la compatibilité avec les données expérimentales de la littérature, rapportées relativement souvent en unités CGS). Pour habituer le lecteur à la diversité – rencontrée dans la littérature – des notations de la même grandeur physique, celles-ci changent parfois d'un sujet à l'autre. Ainsi, la charge élémentaire est dénotée par q ou par e ; la densité d'états, par g ou par D , etc. Naturellement, les notations sont précisées à chaque fois et les valeurs des constantes fondamentales sont systématiquement rappelées. Même si les différents sujets sont rédigés de façon à pouvoir être abordés indépendamment les uns des autres, les aspects communs et les parallèles existant entre eux sont soulignés par des renvois à chaque fois qu'ils se manifestent.

Les objectifs recherchés de ce recueil de sujets corrigés sont donc, avant tout, pédagogiques : familiariser le lecteur, de façon aussi détaillée que possible, avec certains thèmes spécifiques ayant trait aux nanomatériaux et leurs applications tout en lui fournissant les modèles physiques sous-jacents. Pour aborder ce livre avec profit, le lecteur n'a besoin de maîtriser que les bases de la mécanique quantique et de la physique statistique, appliquées à la physique du solide, à un niveau et dans un volume tels que couverts dans l'ouvrage classique de C. Kittel « Introduction à la physique du solide ». Le public visé est celui des étudiants de niveau master ou en première année de thèse de doctorat. Dans une optique plus générale, j'ose espérer que, de par leur exposé assez détaillé et leur construction spécifique (questions/réponses), les divers sujets abordés « sensibiliseront » le lecteur à la recherche en physique des nanomatériaux.

Je remercie vivement tous les collègues qui ont contribué à la réalisation de ce projet et qui m'ont aidé dans mon travail : B. Drévilion pour m'avoir incité à développer une grande partie des thèmes abordés, S. Biermann pour les discussions sur la densité d'états du graphène, B. Reulet pour son aide sur le sujet du transport balistique, C. Cojocararu pour la relecture du thème sur l'émission froide et surtout, X. Boutillon pour m'avoir poussé à écrire ce livre. Mes remerciements vont également à S. Ceste qui a remarquablement dessiné ou adapté toutes les figures et graphiques et à F. Zantonio qui a élaboré la couverture du livre. Je suis particulièrement reconnaissant à ma cousine É. Djukic pour la relecture attentive du manuscrit et la correction minutieuse des épreuves.

Palaiseau, juin 2018

Razvigor Ossikovski

THÈME I :

CONDUCTIVITÉ PLANAIRE D'UN SEMICONDUCTEUR AMORPHE

Ce thème propose d'étudier un aspect particulier de la conduction électrique dans un semiconducteur amorphe, lié à la présence de charges fixes à la surface (ou à l'interface avec le substrat) de celui-ci. Pour le situer dans un contexte plus général, notons que la physique des semiconducteurs amorphes représente le lien historique entre la physique des semiconducteurs cristallins des années 50-60 et celle des nanomatériaux, à base de silicium ou de carbone, d'aujourd'hui. Principalement étudiés dans les années 70-90 du siècle dernier, les semiconducteurs amorphes connaissent un regain d'intérêt de nos jours, du fait de leur utilisation, seuls ou combinés à des semiconducteurs cristallins, sous la forme de cellules photovoltaïques dans les panneaux solaires et de transistors en couches minces (TFT, *thin film transistor*) dans les matrices actives des écrans plats de visualisation. Le lecteur intéressé par les semiconducteurs amorphes peut trouver un exposé très détaillé de la physique et des applications du silicium amorphe hydrogéné dans l'ouvrage de référence de R. A. Street, *Hydrogenated amorphous silicon* (Cambridge University Press, 1991) ; le chapitre d'introduction de cet ouvrage, devenu un classique, aborde les notions de base utilisées dans ce thème.

L'aspect physique, appelé conductivité planaire, que nous étudierons est important aussi bien pour la compréhension que pour les applications des semiconducteurs amorphes, car inhérent à la géométrie la plus répandue, celle d'une couche mince déposée sur un substrat isolant. Un modèle relativement simple, dû à I. Solomon (X49), permet de décrire quantitativement les expériences de conductivité planaire [1]. Nous l'appliquerons à l'étude de l'effet de Staebler-Wronski, d'importance primordiale pour les performances des photopiles solaires à base de silicium amorphe hydrogéné. De plus, nous introduirons certaines notions de base de la physique des semiconducteurs telles que la courbure des bandes, la zone de charge d'espace, etc., qui nous seront indispensables pour les thèmes suivants.

1. Structure des bandes à la surface d'un semiconducteur amorphe

1.1. Rappeler la structure des bandes d'un semiconducteur amorphe. Quelles sont les différences principales par rapport à celle d'un semiconducteur cristallin ?

La figure 1 à la page suivante représente schématiquement, en coordonnées énergie-densité d'états ($E, g(E)$), l'allure des bandes de valence et de conduction d'un semiconducteur cristallin (traits pleins) et amorphe (pointillés). Les deux principales différences dans la structure des bandes du semiconducteur amorphe par rapport au cristallin sont (1.) les bords (« les queues ») de bande exponentiels – et non pas paraboliques – dus aux états localisés résultant de la nature désordonnée de la structure atomique et (2.) la présence d'états dans la bande interdite, dus aux défauts (les liaisons pendantes dans le cas du silicium amorphe). La bande interdite (le « gap ») n'est plus définie par les bords des deux autres bandes (dénotés par E_V et E_C dans le cas cristallin), mais par les deux seuils de mobilité séparant états étendus et localisés dans chacune de celles-ci. Rappelons que ce ne sont que les états étendus qui contribuent à la conduction électrique à la température ambiante ; les états localisés provoquent la diffusion des porteurs, alors que les défauts jouent le rôle de pièges à porteurs, en fonction de la position du niveau de Fermi E_F (qui détermine leur population).

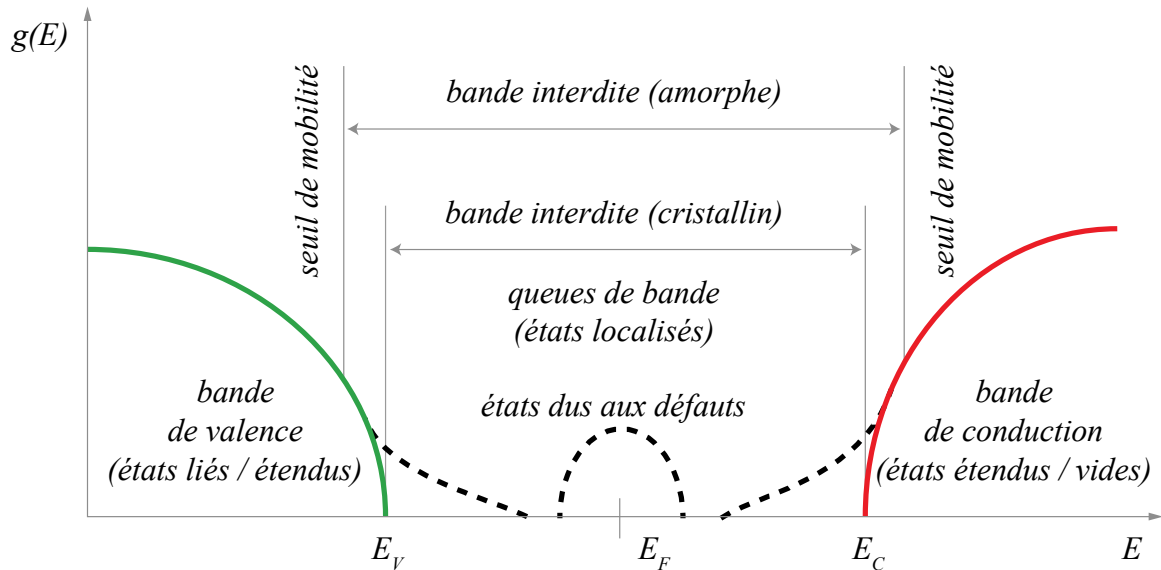


Figure 1. Allure schématique des densités d'états $g(E)$ d'un semiconducteur cristallin (traits pleins) et amorphe (pointillés).

On suppose qu'une charge de densité surfacique $N_{ss} = Q_{ss}/q$ (Q_{ss} est la charge par unité de surface ; q est la charge élémentaire) est présente à la surface du semiconducteur (ou à l'interface entre celui-ci et le substrat isolant).

1.2. Quelles sont les répercussions physiques de la présence d'une charge surfacique sur l'allure des bandes du semiconducteur ? Représenter schématiquement le diagramme des bandes en proximité de la surface, en fonction du signe de la charge.

En absence de charge à la surface (l'interface) les bandes de valence et de conduction du semiconducteur sont horizontales (plates) ; cf. figure 2(a) à la page suivante représentant l'allure de la bande de conduction en fonction de la position. (De plus, à l'équilibre thermodynamique, les niveaux de Fermi du semiconducteur et de l'isolant coïncident.) Si une charge répartie est présente à la surface (à l'interface), les bandes du semiconducteur se courbent : vers le bas, si la charge est positive, figure 2(b), ou vers le haut, pour une charge négative, figure 2(c). La courbure des bandes résulte simplement de l'attraction (et la répulsion) coulombienne : la charge positive attire les électrons (chasse les trous) du semiconducteur vers (de) la surface (l'interface) ce qui s'exprime graphiquement par le bas de la bande de conduction étant plus proche du niveau de Fermi E_F en proximité de la surface (l'interface) et, respectivement, le haut de la bande de valence étant plus éloigné de E_F : les deux bandes sont ainsi courbées vers le bas. L'image s'inverse dans le cas de charge négative. Rappelons qu'en vertu de la statistique de Fermi-Dirac, plus le bas de la bande de conduction est proche du niveau de Fermi, plus la concentration d'électrons est élevée.

Les figures 2(b) et (c) montrent également, en pointillés, le niveau de Fermi hors équilibre, E_{Fne} , c.-à-d. à l'instant même de l'apparition de la charge surfacique. Sa courbure étant initialement identique à la courbure des bandes de valence et conduction, il devient « rapidement » (en quelques nanosecondes) horizontal, redressé du fait de l'accumulation de porteurs libres à l'interface, « venus » compenser la charge surfacique. Les porteurs libres peuvent provenir soit de la charge surfacique elle-même (si ses atomes, neutres à l'origine, ont subi un processus d'ionisation), soit du volume du semiconducteur (si, par exemple, la charge surfacique est créée par un champ électrique appliqué au semiconducteur).

La situation est un peu plus complexe dans un semiconducteur amorphe qui possède des défauts dans sa bande interdite (représentés schématiquement comme un ensemble de niveaux discrets sur la figure 2). Considérons le cas de charge positive à la surface (l'interface). Une partie des électrons, « accourus » pour compenser la charge, est piégée par les défauts (les liaisons pendantes, essentiellement) et forme ainsi une région de charges fixes, juxtaposée à la surface (l'interface) et appelée zone d'accumulation ou, plus généralement, zone de charge d'espace. La figure 2(b) représente le « balayage » des défauts par les niveaux de Fermi hors et à l'équilibre. Cette variation détermine la concentration d'électrons piégés : les défauts dont les niveaux d'énergie sont compris entre les deux niveaux de Fermi piègent des électrons se transformant de ce fait en charges fixes négatives. Ces charges fixes ne contribuent pas directement, mais seulement indirectement, à la conduction électrique : en formant la zone d'accumulation, elles courbent les bandes de valence et de conduction dont la distance par rapport au niveau de Fermi détermine la conductivité électrique du semiconducteur. La situation est analogue pour une charge de surface négative, à cette différence près que, au lieu de piéger des électrons, les défauts de la zone interdite s'ionisent en piégeant des trous et deviennent, de ce fait, des ions fixes positifs ; cf. fig. 2(c).

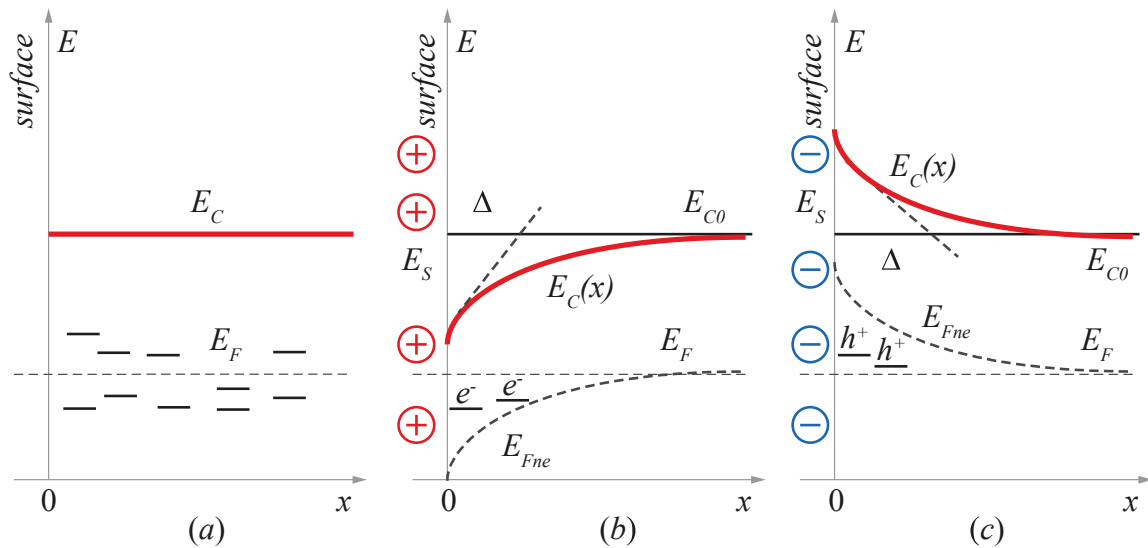


Figure 2. Structure de la bande de conduction d'un semiconducteur en proximité de sa surface. (a) Surface non chargée. (b) Surface chargée positivement. (c) Surface chargée négativement. Les défauts présents dans un semiconducteur amorphe sont représentés comme un ensemble de niveaux discrets.

1.3. À l'aide de l'équation de Poisson, calculer le potentiel électrostatique $\phi(x)$ à proximité de la surface (x étant la distance de la surface ou la position) en supposant la densité d'états $g(E)$ des défauts constante. Donner l'expression de la largeur caractéristique Δ de la zone de charge d'espace. (Δ s'appelle longueur de Debye.)

Supposons dans tout ce qui suit que la charge surfacique est positive ($Q_{ss} > 0$). La concentration n_a de porteurs (électrons, en l'occurrence) dans le semiconducteur amorphe, accumulés en proximité de la surface (l'interface) du fait de la charge surfacique et piégés par les défauts, est obtenue comme la différence des concentrations à l'équilibre et hors équilibre, c.-à-d. « longtemps » après (dans quelques nanosecondes...) et à l'instant même de l'apparition de la charge surfacique. Chacune de ces deux concentrations se calcule à partir de la densité d'états des défauts dans la bande interdite, $g(E)$, et la fonction de répartition de Fermi-Dirac, $f(E - E_F)$, avec le niveau de Fermi approprié : E_F à l'équilibre et E_{Fne} hors

équilibre ; cf. fig. 2(b) et (c). Rappelons que, par définition, la concentration n est le nombre de porteurs par unité de volume, donc $[n] = \text{m}^{-3}$ en SI (cm^{-3} en CGS) et que la densité d'états g est le nombre d'états par unité de volume et par unité d'énergie ou encore, la concentration d'états par unité d'énergie, $[g] = \text{m}^{-3} \cdot \text{J}^{-1}$ en SI ($\text{cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ en CGS) ; la fonction de répartition de Fermi-Dirac $f(E - E_F)$ exprime la probabilité d'occupation de l'état électronique d'énergie E étant donné le niveau de Fermi et la température, et est donc, sans dimension.

Nous avons ainsi pour la concentration d'électrons piégés par les défauts (x étant la position à partir de la surface),

$$\begin{aligned} n_a(x) &= \int_0^{\infty} g(E)f(E - E_F)dE - \int_0^{\infty} g(E)f(E - E_{Fne})dE \approx \int_0^{E_F} g(E)dE - \int_0^{E_{Fne}} g(E)dE \\ &= \int_{E_{Fne}}^{E_F} g(E)dE = (E_F - E_{Fne})g = [E_C(\infty) - E_C(x)]g = qg\varphi(x) \end{aligned} \quad (1)$$

Quoiqu'immédiates, les étapes du calcul méritent d'être détaillées. Tout d'abord, nous avons approximé la fonction de répartition de Fermi-Dirac par la fonction échelon : $f(E - E_F) = 1$ pour $E \leq E_F$; $f(E - E_F) = 0$ pour $E > E_F$; cette approximation est d'autant meilleure que la température est basse et est couramment utilisée jusqu'une centaine de degrés au-dessus de la température ambiante ; nous y ferons recours à plusieurs reprises dans les thèmes suivants. Ensuite, nous avons calculé l'intégrale en remplaçant la fonction $g(E)$ par une valeur constante g sur l'intervalle $E_{Fne} \leq E \leq E_F$: cette approximation est justifiée tant que $g(E)$ varie suffisamment lentement sur l'intervalle en question, ce qui est raisonnablement vérifié dans le cas du silicium amorphe pour des déplacements typiques de niveaux $E_F - E_{Fne}$ n'excédant pas quelques dixièmes d'électrons-volts ($1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$). Après intégration, nous avons remplacé la différence entre les niveaux de Fermi hors et à l'équilibre par la différence entre la bande de conduction « courbée » $E_C(x)$ et la bande de conduction « plate », donnée par $E_C(\infty)$, profitant du fait que ces deux différences sont identiques ; cf. fig. 2(b), (c). (Sur les figures 2(b), (c) nous avons posé $E_C(\infty) = E_{C0}$ où E_{C0} est l'énergie de la bande de conduction suffisamment loin de la surface pour ne pas être perturbée par la présence de la charge surfacique.) Enfin, nous avons utilisé la relation entre l'énergie potentielle des électrons E et le potentiel électrostatique φ , $E = -q\varphi$, en écrivant $E_C(\infty) - E_C(x) = q\varphi(x)$. (De ce fait, nous avons posé $\varphi(\infty) = 0$, le potentiel étant défini à une constante près.)

En tenant compte du fait que la densité volumique de charges (en l'occurrence, d'électrons piégés par les défauts) ou, encore, la charge d'espace ρ (mesurée en C/m^3) est égale à $-qn_a$, nous pouvons écrire l'équation de Poisson pour le potentiel électrostatique φ ,

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon\varepsilon_0} = \frac{qn_a}{\varepsilon\varepsilon_0} = \frac{q^2g}{\varepsilon\varepsilon_0}\varphi = \frac{\varphi}{\Delta^2} \quad (2)$$

dans laquelle nous avons éliminé la concentration n_a à l'aide de l'éq. (1) et avons posé

$$\Delta = \frac{1}{q} \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0}{g}} \quad (3)$$

où Δ a la dimension d'une longueur. Dans l'éq. (2), ε_0 est la permittivité du vide, $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F}/\text{m}$ et ε est la constante diélectrique (ou la permittivité relative) du semiconducteur ; $\varepsilon = 12$ (sans dimension) pour le silicium, à des fréquences « électriques » (du continu jusqu'au

GHz). Il est important de noter qu'en identifiant la charge d'espace ρ avec la charge fixe $-qn_a$ d'électrons piégés par les défauts (formant la zone de charge d'espace), nous avons négligé la charge d'électrons mobiles (non piégés) ; cette approximation est justifiée par les valeurs typiques suffisamment importantes de la densité d'états de défauts $g(E)$ dans le silicium amorphe qui font que la charge fixe est beaucoup plus importante que la charge mobile. À noter enfin que l'éq. (2) est un corolaire, à une dimension, de l'équation de Gauss $div \mathbf{D} = \rho$, où $\mathbf{D} = \varepsilon \varepsilon_0 \mathbf{E} = -\varepsilon \varepsilon_0 grad \varphi$ est le déplacement (ou l'induction électrique) et $\mathbf{E} = -grad \varphi$ est le champ électrique. (En dénotant par $[A]$ l'unité de mesure de la grandeur physique A , on a $[\mathbf{E}] = \text{V/m}$; à ne pas confondre avec l'énergie E !).

Les solutions de l'éq. (2) sont de la forme $C_1 e^{\lambda_1 x} + C_2 e^{\lambda_2 x}$ où C_1 et C_2 sont des constantes d'intégration, alors que λ_1 et λ_2 sont les racines de l'équation caractéristique associée, $\lambda^2 = (1/\Delta)^2$. (On a, évidemment, $\lambda_{1,2} = \pm 1/\Delta$.) Après avoir rejeté le terme à exponentielle croissante car divergent (et donc, ne satisfaisant pas à la condition $\varphi(\infty) = 0$), nous pouvons écrire pour le potentiel électrostatique φ ,

$$\varphi(x) = \varphi_s \exp\left(-\frac{x}{\Delta}\right) \quad (4)$$

où nous avons posé $C_1 = \varphi(0) = \varphi_s$, φ_s étant la valeur du potentiel à la surface (l'interface).

La longueur caractéristique Δ , définie par l'éq. (3) et entrant dans les éq. (4), s'appelle longueur de Debye. Elle caractérise l'étendue spatiale (ici, à une dimension) des charges de la zone d'accumulation contrebalançant la charge fixe Q_{ss} en vertu de l'interaction coulombienne ; on parle plus généralement de « phénomène d'écrantage ». Le physicien néerlandais P. Debye a étudié ce phénomène dans les électrolytes au début du XX^{ème} siècle (donc, bien avant l'apparition de la physique des semiconducteurs, fussent-ils amorphes ou cristallins...).

1.4. Ecrire la relation de neutralité. À l'aide de celle-ci, déduire le potentiel de surface φ_s . Donner l'expression de la variation de bande de conduction E_C avec x .

La neutralité globale du système semiconducteur – surface (interface) impose

$$Q_{ss} + \int_0^{\infty} \rho(x) dx = 0 \quad (5)$$

En effet, en négligeant les charges mobiles (c.-à-d. les électrons non piégés), la charge surfacique fixe Q_{ss} ($[Q_{ss}] = \text{C/m}^2$), située à la surface (l'interface), est compensée par la charge de la zone d'accumulation (due aux porteurs piégés) dont la densité surfacique est obtenue en intégrant la densité volumique ρ le long de la distance x (« la profondeur ») de la surface (l'interface). Nous obtenons pour l'intégrale figurant dans l'éq. (5),

$$\int_0^{\infty} \rho(x) dx = \int_0^{\infty} (-qn_a) dx = -q^2 g \int_0^{\infty} \varphi(x) dx = -q^2 g \varphi_s \Delta$$

où nous avons utilisé les éqs. (1) et (4). La substitution de l'intégrale calculée dans l'éq. (5) permet de déterminer le potentiel à la surface φ_s ,

$$\varphi_s = \frac{Q_{ss}}{q^2 g \Delta} = \frac{N_{ss}}{q g \Delta} = \frac{N_{ss}}{\sqrt{g \varepsilon \varepsilon_0}} \quad (6)$$

où nous avons exprimé la longueur de Debye à partir de l'éq. (3) et avons introduit la densité surfacique de charges $N_{ss} = Q_{ss} / q$ ($[N_{ss}] = \text{m}^{-2}$ en SI ; cm^{-2} en CGS).

Notons qu'à l'aide de l'éq. (3) nous pouvons récrire l'éq. (6) sous la forme

$$Q_{ss} = q \sqrt{g \varepsilon \varepsilon_0} \varphi_s = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\Delta} \varphi_s$$

ce qui nous permet d'identifier immédiatement la grandeur C_D donnée par

$$C_D = q \sqrt{g \varepsilon \varepsilon_0} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\Delta}$$

comme étant la capacité par unité de surface de la zone de charge d'espace (la région de Debye), en vertu de la définition même de capacité C par la relation $C = Q/\varphi$. Il est également à remarquer que C_D dépend uniquement de la densité d'états des défauts g – à travers l'éq. (3) – et non pas de la densité surfacique de charges N_{ss} .

D'après l'éq. (4) et la discussion suivant l'éq. (1) l'allure $E_C(x)$ de la bande de conduction est donnée par l'expression

$$E_C(x) = E_C(\infty) - q\varphi(x) = E_{C0} - q\varphi_s \exp\left(-\frac{x}{\Delta}\right) = E_{C0} - \frac{qN_{ss}}{\sqrt{g \varepsilon \varepsilon_0}} \exp\left(-\sqrt{\frac{g}{\varepsilon \varepsilon_0}} qx\right) \quad (7)$$

où nous avons substitué les expressions de Δ et φ_s à partir des éqs. (3) et (6). $E_C(x)$ dépend à la fois de la densité surfacique de charges N_{ss} et de la densité d'états des défauts g . Elle est représentée sur les figures 2(b) et (c) pour $N_{ss} > 0$ et $N_{ss} < 0$ respectivement et commentée dans la section 1.2.

2. Conductivité électrique influencée par la surface

La conductivité électrique σ ($[\sigma] = \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ en SI ; $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ en CGS) des semiconducteurs (cristallins et amorphes) est généralement activée thermiquement et suit la relation $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$ où l'énergie d'activation E_a est égale à l'énergie de la bande de conduction E_C , référencée par rapport au niveau de Fermi E_F (c.-à-d. $E_a = E_C - E_F$) ; le coefficient σ_0 s'appelle facteur pré-exponentiel. C'est d'ailleurs par la dépendance de σ en fonction de T , opposée à celle observée sur les métaux, que les semiconducteurs ont été identifiés expérimentalement comme étant une classe de matériaux « à part » (ni métaux, ni isolants). Cette dépendance est une conséquence directe de la statistique de Fermi-Dirac.

Pour déduire cette dépendance, partons de la définition même de conductivité par la loi d'Ohm locale,

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$$

où \mathbf{J} est la densité de courant ($[\mathbf{J}] = \text{A}/\text{m}^2$ en SI) et \mathbf{E} est le champ électrique. D'autre part, à l'échelle microscopique, la densité de courant est donnée par

$$\mathbf{J} = q n \mathbf{v}$$

où q est la charge élémentaire, n est la concentration de porteurs et \mathbf{v} est leur vitesse. En égalisant ces deux expressions et en introduisant la mobilité μ des porteurs à travers $\mathbf{v} = \mu \mathbf{E}$, nous aboutissons à l'expression bien connue pour la conductivité,

$$\sigma = q n \mu$$

(D'un point de vue général, la conductivité et la mobilité sont toutes deux des tenseurs de second rang car reliant des vecteurs entre eux. Cependant, nous allons les traiter de grandeurs scalaires car, dans les matériaux que nous étudions, les propriétés physiques qu'elles décrivent sont isotropes, c.-à-d. qu'elles ne dépendent pas de la direction.)

Dans un semiconducteur (cristallin ou amorphe), la conductivité est la somme des contributions infinitésimales $d\sigma(E) = q \mu(E) dn(E)$ sur tous les états d'énergie E des porteurs. Ces contributions peuvent être exprimées à travers la densité d'états $g(E)$, $d\sigma(E) = q g(E) \mu(E) dE$, (car $g(E) = dn/dE$: la densité d'états est la concentration de porteurs par unité d'énergie) et, avant d'être additionnées, doivent être pondérées par la répartition de Fermi-Dirac $f(E - E_F)$ qui exprime la probabilité d'occupation de l'état E en fonction de la température,

$$\sigma = \int_0^{\infty} d\sigma(E) = \int_0^{\infty} q \mu(E) f(E - E_F) dn(E) = \int_0^{\infty} q g(E) \mu(E) f(E - E_F) dE$$

En principe, cette somme comprend les contributions des électrons au-dessus du niveau de Fermi E_F , de même que celles des trous au-dessous de E_F . Si l'on se limite à un seul type de porteurs – électrons dans notre cas – dont l'énergie E est suffisamment éloignée de E_F (c.-à-d. le bas de la bande de conduction E_C est supérieur à E_F de plusieurs kT où k est la constante de Boltzmann et T est la température), on peut alors remplacer la répartition de Fermi-Dirac par celle de Boltzmann,

$$\sigma = \int_0^{\infty} q g(E) \mu(E) \exp\left(-\frac{E - E_F}{kT}\right) dE$$

Cette expression peut être réécrite comme

$$\sigma = \frac{1}{kT} \int_0^{\infty} \sigma_{kT}(E) \exp\left(-\frac{E - E_F}{kT}\right) dE$$

où nous avons posé $\sigma_{kT}(E) = kT q g(E) \mu(E)$.

Dans un semiconducteur cristallin, il n'y a pas d'électrons dans la bande interdite et donc, l'intégration « démarre » du bas de la bande de conduction E_C ,

$$\sigma = \frac{1}{kT} \int_{E_C}^{\infty} \sigma_{kT}(E) \exp\left(-\frac{E - E_F}{kT}\right) dE$$

Dans un semiconducteur amorphe, la valeur de E_C correspond à celle du seuil de mobilité, séparant les états localisés des états étendus conducteurs. Cependant, il est à noter que, dans l'absolu, les états étendus ne sont pas les seuls à conduire : les états localisés dans les queues de bande, de même que les défauts situés dans la bande interdite autour de E_F contribuent également à la conduction par le phénomène du « *hopping* » (transitions des porteurs localisés, ou piégés, d'un site à l'autre à l'aide de l'énergie thermique ou par effet tunnel). Néanmoins, à des températures proches de l'ambiante et à des densités de défauts pas excessivement élevées (ce qui est le cas du silicium amorphe hydrogéné), la contribution de ces deux mécanismes à la conduction peut être négligée par rapport à celle des états étendus. L'expression pour la conductivité reste donc valable dans le cas des semiconducteurs amorphes.

Du fait de la chute exponentielle de la probabilité d'occupation exprimée par le facteur de Boltzmann, les états contribuant à la conduction de façon significative occupent généralement un intervalle relativement étroit (d'une largeur de quelques kT à peine) au-dessus du bas de la bande de conduction E_C . Sur cet intervalle, la conductivité $\sigma_{kT}(E)$ varie nettement moins avec l'énergie E que le facteur de Boltzmann. Ceci nous permet de remplacer $\sigma_{kT}(E)$ par sa valeur moyenne σ_0 sur l'intervalle en question et d'intégrer pour obtenir au final, après introduction de l'énergie d'activation $E_a = E_C - E_F$,

$$\sigma = \sigma_0 \int_{E_C}^{\infty} \frac{1}{kT} \exp\left(-\frac{E - E_F}{kT}\right) dE = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

ce qui représente la relation recherchée pour la conductivité activée thermiquement. Cette relation est valable avec une bonne approximation aussi bien pour les semiconducteurs cristallins qu'amorphes (à conduction de type électronique). Si on représente graphiquement le logarithme de la conductivité $\ln\sigma$ (ou, ce qui revient au même, la conductivité σ à l'échelle logarithmique) en fonction de $1/kT$, on obtient une ligne droite dont la valeur absolue de la pente (négative) est égale à l'énergie d'activation E_a . Le graphe en question s'appelle graphe d'Arrhenius.

Il est important de réaliser à ce stade que, dans notre cas, la conductivité électrique est assurée par les électrons des états étendus dont nous avons négligé la contribution à la courbure des bandes et au phénomène d'écrantage, étudiés dans la section précédente. En somme, les électrons piégés par les défauts courbent les bandes et écrantent la charge fixe à la surface (l'interface), mais ne participent pas à la conduction, alors que les électrons des états étendus assurent la conduction électrique, mais n'influent pas sur les phénomènes de courbure de bande et d'écrantage de charges surfaciques. Cette séparation des fonctions des deux types d'électrons (piégés et mobiles) est valable tant que la densité d'états g dans la bande interdite n'est pas trop faible ; cette condition est largement vérifiée pour le a -Si:H avec des valeurs typiques de g de l'ordre de $10^{17} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$. (Formellement, la longueur de Debye et le potentiel de surface divergent tous les deux quand la densité d'états tend vers zéro, cf. éqs. (3) et (6) ; ce comportement non physique résulte de la non prise en compte des porteurs mobiles.)

2.1. On se place dans une configuration planaire de mesure de conductivité (cf. fig. 3 à la page suivante). En utilisant le résultat de la section 1.4, écrire la variation de σ avec la distance x de la surface (la position). Quelle sera la conductivité apparente σ_{app} d'une couche

mince d'épaisseur d d'un semiconducteur amorphe ? On posera $q\varphi_s/kT = A$ où A est un paramètre sans dimension.

On peut écrire pour la conductivité en fonction de la position,

$$\begin{aligned}
 \sigma(x) &= \sigma_0 \exp\left[-\frac{E_a(x)}{kT}\right] = \sigma_0 \exp\left[-\frac{E_C(x) - E_F}{kT}\right] \\
 &= \sigma_0 \exp\left[-\frac{E_C(x) - E_C(\infty) + E_C(\infty) - E_F}{kT}\right] \\
 &= \sigma_0 \exp\left[-\frac{E_C(\infty) - E_F}{kT}\right] \exp\left[-\frac{E_C(x) - E_C(\infty)}{kT}\right] = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \exp\left[\frac{q\varphi(x)}{kT}\right] \quad (8) \\
 &= \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \exp\left[\frac{q\varphi_s}{kT} \exp\left(-\frac{x}{\Delta}\right)\right] = \sigma_b \exp\left[A \exp\left(-\frac{x}{\Delta}\right)\right]
 \end{aligned}$$

où nous avons utilisé la relation entre l'énergie de la bande de conduction $E_C(x)$ et le potentiel électrostatique $\varphi(x)$, donnée en fin de section 1.4 et avons posé $E_a = E_C(\infty) - E_F$. La grandeur E_a représente l'énergie d'activation du semiconducteur loin de la surface (l'interface) ; par conséquent, la conductivité σ_b , définie par

$$\sigma_b = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (9)$$

dans l'éq. (8) n'est rien d'autre que la conductivité *de volume* du semiconducteur (avec indice « b » pour « *bulk* »). En effet, nous vérifions immédiatement que $\sigma(\infty) = \sigma_b$ à partir de l'éq. (8), c.-à-d. σ_b est la conductivité « loin » ($x \rightarrow \infty$) de la surface ($x = 0$) du semiconducteur. Quant au paramètre A sans dimension que nous avons introduit dans l'éq. (8),

$$A = \frac{q\varphi_s}{kT} \quad (10)$$

il exprime simplement le potentiel de surface φ_s en nombre d'unités du potentiel thermique kT/q .

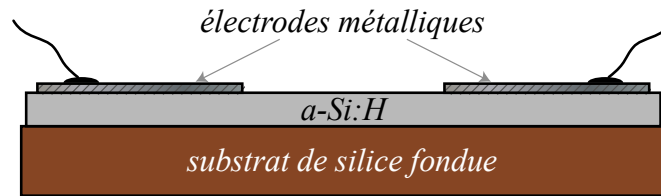


Figure 3. Configuration planaire utilisée pour la mesure de conductivité. Des électrodes (contacts) formant deux bandes parallèles identiques (perpendiculaires au plan de la figure) sont déposées à la surface de la couche mince de silicium amorphe, elle-même déposée par procédé plasma (PECVD, plasma enhanced chemical vapor deposition), sur un substrat de silice. D'après réf. 1. (Dans les réfs. 2 et 3 les contacts se situent non pas à la surface du $a\text{-Si:H}$, mais à l'interface entre celui-ci et le substrat.)

La configuration planaire utilisée pour déterminer expérimentalement la conductivité d'un matériau (*a*-Si:H) en couche mince est représentée sur la figure 3 à la page précédente. On applique une tension V entre les deux électrodes parallèles et on mesure le courant I . La densité de courant J est obtenue en divisant I par l'aire S des électrodes, alors que le champ électrique E (à ne pas confondre avec l'énergie !) est donné par $E = V/L$ où L est l'espacement entre les électrodes. La conductivité σ est finalement obtenue à partir de la loi d'Ohm locale, $\sigma = J/E = IL/(SV)$.

Quand on effectue des mesures électriques en géométrie planaire le courant circulant entre les électrodes parcourt à la fois la surface et le volume du semiconducteur. (Le terme configuration – ou géométrie – planaire – ou latérale – vient du fait que les deux électrodes sont situées sur le même côté de la couche mince.) Par conséquent, l'expérience fournira une conductivité apparente σ_{app} , égale à la valeur moyenne de $\sigma(x)$ sur l'épaisseur d de la couche semiconductrice,

$$\sigma_{app} = \frac{1}{d} \int_0^d \sigma(x) dx = \frac{1}{d} \int_0^d \sigma_b \exp\left[A \exp\left(-\frac{x}{\Delta}\right)\right] dx = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \frac{1}{d} \int_0^d \exp\left[A \exp\left(-\frac{x}{\Delta}\right)\right] dx \quad (11)$$

où nous avons substitué $\sigma(x)$ à partir de l'éq. (8) et σ_b d'après l'éq. (9). (Attention à ne pas confondre l'épaisseur d avec la différentielle dx !) Dans l'éq. (11) x est la position mesurée à partir de l'interface entre la couche mince et le substrat, car c'est à l'interface que s'accumule typiquement une charge surfacique lors de la première phase de dépôt de la couche.

2.2. Montrer que, pour $\Delta \ll d$ et $A \gg 1$, on peut écrire

$$\int_0^d \exp\left[A \exp\left(-\frac{x}{\Delta}\right)\right] dx \approx d + \frac{\Delta}{A-1} e^A.$$

Posons

$$f(A) = \int_0^d \exp\left[A \exp\left(-\frac{x}{\Delta}\right)\right] dx \quad (12)$$

en considérant l'intégrale comme une fonction f du paramètre A . En différentiant $f(A)$, nous obtenons

$$\begin{aligned} f'(A) &= \int_0^d \exp\left[A \exp\left(-\frac{x}{\Delta}\right)\right] \exp\left(-\frac{x}{\Delta}\right) dx = -\frac{\Delta}{A} \int_0^d \exp\left[A \exp\left(-\frac{x}{\Delta}\right)\right] d\left[A \exp\left(-\frac{x}{\Delta}\right)\right] \\ &= -\frac{\Delta}{A} \left\{ \exp\left[A \exp\left(-\frac{d}{\Delta}\right)\right] - e^A \right\} \approx \frac{\Delta}{A} e^A \end{aligned} \quad (13)$$

où, pour pouvoir écrire l'expression approchée, nous avons utilisé l'hypothèse $\Delta \ll d$ (laquelle entraîne $A \exp(-d/\Delta) \ll A$). (La différentiation de $f(A)$ est légitime formellement, car la dérivée de la fonction sous l'intégrale est continue sur l'intervalle d'intégration.)

En remontant à $f(A)$ par intégration de la dernière expression de l'éq. (13), nous avons

$$\begin{aligned}
 f(A) &= \int f'(A) dA \approx \int \frac{\Delta}{A} e^A dA = \Delta \int \frac{(A-1)^2}{A(A-2)} \frac{e^A (A-2)}{(A-1)^2} dA \\
 &= \Delta \int \frac{(A-1)^2}{A(A-2)} d\left(\frac{e^A}{A-1}\right) \approx \frac{\Delta}{A-1} e^A + C
 \end{aligned} \tag{14}$$

où C est la constante d'intégration. Pour écrire la dernière expression, nous avons remarqué que le facteur

$$\frac{(A-1)^2}{A(A-2)} = \frac{A^2 - 2A + 1}{A^2 - 2A} = 1 + \frac{1}{A^2 - 2A}$$

tend vers l'unité quand $A \rightarrow \infty$. Autrement dit, on peut poser ce facteur égal à un si $A \gg 1$.

Il nous reste à déterminer la constante d'intégration C . Pour ce faire, il suffit de remarquer, à l'aide de l'éq. (12), que $f(A) \rightarrow d$ quand $\Delta \rightarrow 0$ (et $x > 0$). De façon équivalente, l'éq. (11) montre que $\sigma_{app} \rightarrow \sigma_b$ quand $\Delta \rightarrow 0$ (et donc, $f(A) \rightarrow d$) ce qui est exactement le comportement physique attendu.) Alors, l'éq. (14) fournit immédiatement $C = d$. Ceci complète la démonstration de l'expression approchée pour l'intégrale de la conductivité, valable sous les deux conditions $\Delta \ll d$ et $A \gg 1$.

2.3. Montrer qu'en vertu du résultat de la section 2.2 la conductivité apparente σ_{app} se met sous la forme

$$\sigma_{app} \approx \sigma_b + \frac{\delta}{d} \sigma_s \approx \frac{d - \delta}{d} \sigma_b + \frac{\delta}{d} \sigma_s.$$

Interpréter physiquement le résultat. Quel est le sens physique des paramètres σ_b , σ_s et δ ? Exprimer σ_s et δ à travers l'énergie d'activation E_a , le potentiel de surface φ_s et la longueur de Debye Δ .

En substituant l'expression approchée de l'intégrale obtenue précédemment, on obtient pour la conductivité apparente,

$$\sigma_{app} = \frac{\sigma_b}{d} \int_0^d \exp\left[A \exp\left(-\frac{x}{\Delta}\right)\right] dx \approx \sigma_b + \frac{\Delta}{A-1} \frac{\sigma_b e^A}{d} = \sigma_b + \frac{\delta}{d} \sigma_s \tag{15}$$

où nous avons posé

$$\delta = \frac{\Delta}{A-1} = \frac{\Delta}{q\varphi_s/kT - 1} \tag{16}$$

et

$$\sigma_s = \sigma_b e^A = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a - q\varphi_s}{kT}\right) \tag{17}$$

après substitution de σ_b de l'éq. (9). Le paramètre δ défini par l'éq. (15) a la dimension d'une longueur (d'une épaisseur, plus exactement). La grandeur σ_s , donnée explicitement par l'éq. (17), n'est rien d'autre que la conductivité à la surface ($x = 0$) du semiconducteur (σ_s est dotée de l'indice « s » pour « *surface* »). En effet, on constate immédiatement que $\sigma_s = \sigma(0)$ à partir des éqs. (8) et (17). On peut récrire l'éq. (15) de la façon suivante,

$$\sigma_{app} \approx \sigma_b + \frac{\delta}{d} \sigma_s = \frac{d}{d} \sigma_b + \frac{\delta}{d} \sigma_s = \frac{d-\delta}{d} \sigma_b + \frac{\delta}{d} \sigma_s + \frac{\delta}{d} \sigma_b \approx \frac{d-\delta}{d} \sigma_b + \frac{\delta}{d} \sigma_s \quad (18)$$

La dernière approximation est valable si

$$\frac{\delta}{d} \sigma_s \gg \frac{\delta}{d} \sigma_b \quad \text{et} \quad \frac{d-\delta}{d} \sigma_b \gg \frac{\delta}{d} \sigma_b$$

La première inégalité est satisfaite en vertu de l'éq. (17) et la condition $A \gg 1$, nécessaire pour la validité de l'éq. (15), qui entraîne $\sigma_s \gg \sigma_b$. La seconde inégalité implique $\delta \ll d$ ce qui est également rempli de par l'éq. (16) et la condition $\Delta \ll d$, aussi nécessaire pour la validité de l'éq. (15). Ainsi, les deux inégalités, $A \gg 1$ et $\Delta \ll d$, conditionnent la validité à la fois de l'éq. (15) et de l'éq. (18). L'éq. (18) nous apprend que l'on peut diviser la couche semiconductrice, d'épaisseur d et de conductivité σ_{app} , en deux sous-couches fictives superposées : la première, « de surface », a une épaisseur δ et une conductivité σ_s , tandis que la seconde, « de volume », a pour épaisseur et conductivité $d - \delta$ et σ_b respectivement. Les deux sous-couches étant branchées en parallèle du point de vue des circuits électriques, la conductivité σ_{app} de la couche semiconductrice est ainsi donnée par la somme des conductivités de chacune des sous-couches, pondérées par les épaisseurs respectives de celles-ci : σ_{app} apparaît ainsi comme la moyenne pondérée de σ_s et σ_b . La pondération par l'épaisseur provient du fait que, dans un branchement en parallèle, on additionne les *conductances* = *sections* \times *conductivités* (en l'occurrence, *épaisseurs* \times *conductivités*, car les largeurs sont communes à σ_{app} , σ_s , et σ_b et donc, se simplifient) et non pas les *conductivités* elles-mêmes.

2.4. Sous quelles conditions la conductivité apparente sera dominée par la contribution de la surface ?

Pour être dans ce cas de figure, nous devons avoir, d'après l'éq. (15),

$$\sigma_b \ll \frac{\delta}{d} \sigma_s$$

d'où, en utilisant les éqs. (16) et (17),

$$1 \ll \frac{\Delta}{d} \frac{e^A}{A-1} \quad (19)$$

L'expression de droite donne la proportion de la contribution de la surface, par rapport à celle du volume, à la conductivité apparente. Notons que la condition (19) ne résulte pas simplement des deux conditions $\Delta \ll d$ et $A \gg 1$, nécessaires pour la validité de l'éq. (15), et que, par conséquent, sa validité doit être vérifiée à part. En effet, les trois conditions peuvent être regroupées sous la forme

$$\frac{A-1}{e^A} \ll \frac{\Delta}{d} \ll 1 \quad (20)$$

Ainsi, la réalisation simultanée des deux conditions $\Delta \ll d$ et $A \gg 1$ mène à la décomposition de la conductivité apparente en deux contributions distinctes données par l'éq. (18), mais ne garantit pas la prédominance de la contribution de surface (garantie, quant à elle, par l'éq. (19)).

3. Application du modèle à l'effet Staebler-Wronski

L'important effet Staebler-Wronski, découvert en 1977 et responsable de la dégradation lente des cellules photovoltaïques, consiste dans une forte baisse de la conductivité de couches minces de silicium amorphe hydrogéné (*a*-Si:H) après que celles-ci ont été exposées à un éclairage prolongé (de quelques heures) à la lumière visible. La conductivité initiale (avant éclairage) est retrouvée après recuit de l'échantillon à 150°C au bout de quelques minutes. (La mesure de conductivité se fait toujours à la température ambiante). Les deux états respectifs, éclairé (métastable) et recuit (stable), sont habituellement désignés par *état B* et *état A*, respectivement. (D'après réf. 2.)

L'explication communément admise de cet effet fait appel à une augmentation du nombre de défauts (exprimé par la densité d'états des défauts g) dans le volume de *a*-Si:H suite à l'éclairage. Le nombre de défauts augmente à cause de la réorientation et de la déformation des liaisons Si-Si et Si-H sous l'action de la lumière. Plus exactement, l'énergie nécessaire à la création des défauts est fournie par la recombinaison des paires électron-trou photo-générées. L'état initial *A* est retrouvé après recuit car l'énergie thermique permet « la remise en place » des liaisons perturbées et, de ce fait, restaure l'équilibre. L'effet Staebler-Wronski est l'une des manifestations directes de la *métastabilité* du silicium amorphe, résultant de sa structure atomique désordonnée.

On se propose d'étudier l'effet de Staebler-Wronski sur un échantillon de *a*-Si:H représentant une couche mince d'épaisseur 0,7 μm déposée sur un substrat de silice.

3.1. En supposant que la conductivité mesurée est fortement dominée par celle de l'interface *a*-Si:H/silice (à cause de la présence inévitable de charges surfaciques), écrire les expressions des conductivités pour les états *A* et *B*.

Le recours à l'hypothèse de la prédominance de la conductivité de surface est justifié par le fait que l'interface entre le silicium amorphe et la silice (ou le verre) est systématiquement chargée positivement, comme bon nombre d'études expérimentales l'ont montré. L'origine physique de ce phénomène n'est pas très bien élucidée au niveau microscopique et réside, en partie du moins, dans la présence d'ions positifs dans la structure vitreuse (Na^+ dans le verre, en l'occurrence), de même que dans le possible transfert de charge entre l'isolant et le semiconducteur pendant les premiers instants de la croissance de ce dernier.

Sous l'hypothèse de la prédominance de la contribution de la surface par rapport à celle du volume, la conductivité $\sigma_{A,B}$, mesurée dans les états *A* et *B*, est obtenue à partir des eqs. (15) et (17),

$$\sigma_{A,B} \approx \frac{\delta_{A,B}}{d} \sigma_{sA,B} = \frac{\delta_{A,B}}{d} \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a - q\varphi_{sA,B}}{kT}\right) \quad (21)$$

Il est à noter qu'à la fois l'épaisseur δ de la sous-couche fictive de surface et le potentiel de surface φ_s dépendent de l'état donné (A ou B), car ils sont des fonctions de la densité d'états g en vertu des éqs. (16), (3) et (6).

3.2. Les énergies d'activation E_a des états A et B , déterminées expérimentalement, sont $0,57$ eV et $0,87$ eV respectivement (cf. fig. 4) ; les valeurs respectives du facteur pré-exponentiel σ_0 sont $4 \times 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ et $10^5 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Déterminer le potentiel de surface φ_s pour les états A et B . La condition $A \gg 1$ est-elle remplie ?

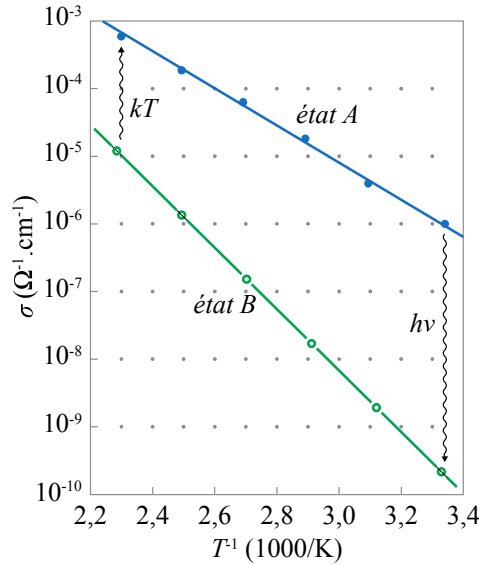


Figure 4. Conductivité plane d'une couche mince de silicium amorphe en fonction de la température, mesurée dans les états A (avant éclairage) et B (après éclairage). Les transitions entre états sont indiquées symboliquement par $h\nu$ (éclairage) et kT (recuit). D'après réf. 2.

La figure 4 montre les graphes d'Arrhenius de la conductivité σ (c.-à-d. l'allure de $\ln \sigma$ ou, plus exactement, σ à l'échelle logarithmique, en fonction de $1/kT$), déterminée expérimentalement pour les deux états A et B . Conformément à la théorie de l'activation thermique de la conductivité dans les semiconducteurs, exposée au début de la section 2, ces graphes sont bien des lignes droites. Ces droites sont paramétrées par les facteurs pré-exponentiels $\sigma_{0A,B}^{\text{exp}}$ et les énergies d'activation $E_{aA,B}^{\text{exp}}$ pour chacun de deux états A et B .

À partir de l'expression formelle de la conductivité donnée par l'éq. (21), nous pouvons identifier les correspondances suivantes entre les paramètres expérimentaux (facteurs pré-exponentiels $\sigma_{0A,B}^{\text{exp}}$ et énergies d'activation $E_{aA,B}^{\text{exp}}$ relevés à partir d'un ajustement linéaire des données expérimentales de la figure 4) d'une part, et les paramètres du modèle d'autre part,

$$\sigma_{0A,B}^{\text{exp}} = \frac{\delta_{A,B}}{d} \sigma_0 \quad (22)$$

et

$$E_{aA,B}^{\text{exp}} = E_a - q\varphi_{sA,B} \quad (23)$$

En formant le rapport des facteurs pré-exponentiels expérimentaux pour les deux états, donnés par éq. (22), et en faisant usage de l'éq. (16), nous obtenons

$$\frac{\sigma_{0A}^{\text{exp}}}{\sigma_{0B}^{\text{exp}}} = \frac{\delta_A}{\delta_B} = \frac{\Delta_A}{\Delta_B} \times \frac{A_B - 1}{A_A - 1} = \frac{\Delta_A/A_A}{\Delta_B/A_B} \times \frac{1 - A_B^{-1}}{1 - A_A^{-1}} = \frac{1 - A_B^{-1}}{1 - A_A^{-1}} = \frac{4 \times 10^3}{10^5} = 0,04 \quad (24)$$

Nous avons pris en compte le fait que le rapport Δ/A ne dépend pas de la densité d'états g et donc, est indépendant de l'état concret du matériau (autrement dit, $\Delta_A/A_A = \Delta_B/A_B$) ; cette invariance découle directement des éqs. (10), (3) et (6),

$$\frac{\Delta}{A} = \frac{kT}{q} \frac{\Delta}{\varphi_s} = \frac{kT}{q} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{q N_{ss}} \quad (25)$$

Enfin, dans l'éq. (24), nous avons substitué les valeurs expérimentales des facteurs pré-exponentiels $\sigma_{0A,B}^{\text{exp}}$, ce qui nous a fourni une équation à deux inconnues, $A_{A,B}$, impliquant, à travers l'éq. (10), les potentiels de surface $\varphi_{A,B}$ recherchés. Il est à noter également que nous n'avons pas eu à convertir les valeurs expérimentales de $\sigma_{0A,B}^{\text{exp}}$ du système CGS en SI, car nous avons utilisé uniquement leur rapport (de ce fait, les facteurs de conversion d'unités se simplifient).

Prenons maintenant la différence des énergies d'activation expérimentales, données par l'éq. (23), et divisons celle-ci par kT ; en utilisant l'éq. (10), nous obtenons

$$\frac{E_{aB}^{\text{exp}} - E_{aA}^{\text{exp}}}{kT} = \frac{q}{kT} (\varphi_{sA} - \varphi_{sB}) = A_A - A_B = \frac{0,87 - 0,57}{0,026} = 11,5 \quad (26)$$

Tout comme auparavant, nous avons substitué les valeurs mesurées de $E_{aA,B}^{\text{exp}}$ et avons utilisé le fait que l'énergie thermique kT vaut environ 0,026 eV à $T = 300$ K (température à laquelle la mesure a été effectuée). La formation du rapport nous a épargné, une fois de plus, la conversion d'unités (d'électrons-volts en joules, ici). Plus généralement, une mise en équation faisant appel autant que possible à des paramètres et à des inconnues sans dimension formés à partir de rapports est toujours à préférer.

La résolution du système d'équations (24) et (26) (qui passe par la résolution, sans intérêt, d'une équation de second degré dont seulement l'une des racines est positive, donc physique) fournit $A_A = 12,538$ et $A_B = 1,038$. À partir de l'éq. (10), nous remontons immédiatement aux deux potentiels de surface φ_{sA} et φ_{sB}

$$\varphi_{sA} = \frac{kT}{q} A_A = 0,026 \times 12,538 = 0,325 \text{ V}$$

et

$$\varphi_{sB} = \frac{kT}{q} A_B = 0,026 \times 1,038 = 0,027 \text{ V}$$

où nous avons utilisé le fait que le potentiel thermique kT/q vaut environ 0,026 V à $T = 300$ K. Le potentiel de surface dans l'état B se retrouve pratiquement identique à la valeur du potentiel thermique. Quant à la condition $A \gg 1$, nous avons $A_A = 12,538 \gg 1$, tandis que $A_B = 1,038 \approx 1$. La condition $A \gg 1$, nécessaire pour la validité du modèle, est clairement violée pour l'état B .

3.3. Calculer la longueur de Debye Δ pour les états A et B , en posant $N_{ss} \sim N_{ss110} = 2,7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ (N_{ss110} est la densité de charges à la surface oxydée de c -Si orienté (110)). La condition $\Delta \ll d$ est-elle remplie ? Qu'en est-il de la validité de l'hypothèse de prédominance de la contribution de la surface à la conductivité ?

En utilisant la valeur obtenue du potentiel de surface φ_{sA} , de même que la densité surfacique de charges supposée $N_{ss} = 2,7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} = 2,7 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$, nous trouvons pour Δ_A et Δ_B à partir de l'éq. (25),

$$\Delta_A = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \varphi_{sA}}{q N_{ss}} = \frac{12 \times 8,85 \times 10^{-12} \times 0,325}{1,6 \times 10^{-19} \times 2,7 \times 10^{15}} = 8 \times 10^{-8} \text{ m} = 80 \text{ nm}$$

et

$$\Delta_B = \Delta_A \frac{\varphi_{sB}}{\varphi_{sA}} = \Delta_A \frac{A_B}{A_A} = 80 \times \frac{1,038}{12,538} = 7 \text{ nm}$$

(Le calcul de Δ_B par simple proportionnalité est à remarquer !) La condition $\Delta \ll d$ ($d = 700 \text{ nm}$) est satisfaite aussi bien par Δ_A que par Δ_B , quoique d'un peu moins qu'un ordre de grandeur pour Δ_A . La valeur particulièrement basse de Δ_B , suscite de la méfiance – tout comme celle de φ_{sB} auparavant – car étant extrêmement faible : de l'ordre de quelques dizaines d'espacements atomiques à peine.

Quant à l'hypothèse de prédominance de la contribution de la surface à la conductivité, exprimée par la condition (19), celle-ci est confortablement vérifiée dans l'état A . En effet, la partie droite de l'éq. (19) fournissant la proportion de la contribution de la surface par rapport à celle du volume, vaut

$$\frac{\Delta_A}{d} \frac{e^{A_A}}{A_A - 1} = \frac{80}{700} \times \frac{e^{12,54}}{12,54 - 1} = 2,77 \times 10^3 \gg 1$$

Cependant, tel n'est pas le cas dans l'état B . Le calcul respectif

$$\frac{\Delta_B}{d} \frac{e^{A_B}}{A_B - 1} = \frac{7}{700} \times \frac{e^{1,038}}{1,038 - 1} = 0,74 \sim 1$$

montre que les deux contributions, de surface et de volume, devraient être comparables pour ces valeurs de A_B et Δ_B . Cette constatation est en net désaccord avec l'expérience : si les deux contributions étaient comparables, alors la conductivité mesurée, exprimée par l'éq. (18), devrait être décrite par une combinaison linéaire de deux exponentielles à deux exposants différents, donnés par les eqs. (9) et (17). Or, les courbes expérimentales présentées sur la figure 4 sont *linéaires* en coordonnées $(\ln \sigma, 1/kT)$, attestant ainsi de la présence d'une seule et unique exponentielle. La violation de la condition $A \gg 1$ pour l'état B , déjà constatée dans la section 3.2, entraîne également le non-respect de la condition exprimée par l'éq. (19) et mène à une conclusion erronée quant à la proportion des contributions de surface et de volume à la conductivité.

3.4. Calculer les densités d'états g_A et g_B dans les états A et B. Comment la valeur de g_A s'accorde-t-elle avec $g_0 \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$, densité d'états typique de $a\text{-Si:H}$? Dessiner schématiquement l'allure de la bande de conduction dans l'état A et l'état B et commenter physiquement.

À partir de l'éq. (6), nous trouvons pour les deux densités d'états g_A et g_B

$$g_A = \frac{1}{\varepsilon \varepsilon_0} \left(\frac{N_{ss}}{\varphi_{sA}} \right)^2 = \frac{1}{12 \times 8,85 \times 10^{-12}} \left(\frac{2,7 \times 10^{15}}{0,325} \right)^2 \times 1,6 \times 10^{-19} \times 10^{-6} = 1,10 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$$

et

$$g_B = g_A \left(\frac{\varphi_{sA}}{\varphi_{sB}} \right)^2 = g_A \left(\frac{A_A}{A_B} \right)^2 = 1,10 \times 10^{17} \times \left(\frac{12,538}{1,038} \right)^2 = 1,50 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$$

Afin de permettre la comparaison avec les données de la littérature, nous avons pris le soin de reconvertir en unités $\text{cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ la valeur de g_A , obtenue en $\text{m}^{-3} \cdot \text{J}^{-1}$ (SI), en multipliant celle-ci par les facteurs de conversion $1,6 \times 10^{-19}$ ($\text{J}^{-1} \rightarrow \text{eV}^{-1}$) et 10^{-6} ($\text{m}^{-3} \rightarrow \text{cm}^{-3}$). Grâce au calcul par proportionnalité, g_B se retrouve « automatiquement » dans les mêmes unités.

Alors que la valeur de g_A s'accorde parfaitement avec $g_0 \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$, la densité d'états typique de $a\text{-Si:H}$, la valeur de g_B est supérieure de deux ordres de grandeur à celle-ci. La densité d'états dans l'état B paraît fortement surestimée par notre modèle. Pour encore une fois, tout comme pour la sous-estimation de φ_{sB} et Δ_B , cette surestimation est le résultat de la violation, dans l'état B, de la condition $A \gg 1$, nécessaire à l'applicabilité du modèle. Physiquement, la multiplication des défauts d'un facteur supérieur à la centaine du fait de la simple exposition à la lumière semble *a priori* très peu probable.

La figure 5 à la page suivante représente l'allure schématique de la bande de conduction $E_C(x)$ suivant l'éq. (7) pour les états A et B. On peut y voir que la bande de conduction, courbée sous l'effet de la charge positive à la surface, est moins courbée dans l'état B que dans l'état A. En effet, d'après l'éq. (7) nous avons bien $E_{sB} = E_{C0} - q\varphi_{sB} > E_{C0} - q\varphi_{sA} = E_{sA}$ pour l'énergie à l'interface $E_s = E_C(0)$, car $\varphi_{sA} > \varphi_{sB}$. D'autre part, les pentes des tangentes de la courbure de l'énergie $E_C(x)$ à l'interface $x = 0$ sont identiques dans les deux états, car égales à $q\varphi_s/\Delta = (E_{C0} - E_s)/\Delta$ d'après l'éq. (7) ; or, d'après l'éq. (25), ce rapport est indépendant de l'état concret. Par conséquent, on peut trouver graphiquement la longueur de Debye Δ dans chacun des deux états à partir de l'intersection de la tangente de $E_C(x)$ au point $x = 0$ et l'horizontale $E = E_{C0}$. Du point de vue physique, l'éclairement a créé de nouveaux défauts (liaisons pendantes) dans le semiconducteur qui ont piégé une plus grande partie d'électrons, écrantant par la même plus efficacement la charge de surface et diminuant la conductivité. Ceci se traduit par un « redressement » partiel de la bande de conduction, d'où les valeurs plus faibles de φ_s et de Δ dans l'état B par rapport à l'état A.

Tandis que la diminution du potentiel de surface avec l'augmentation de la densité d'états s'explique facilement par l'image physique précédente, l'origine de la diminution de la longueur de Debye Δ avec l'augmentation de la densité d'états g est plus subtile à appréhender. Calculons, à l'aide des éqs. (1), (3), (4) et (6), le profil de la concentration d'électrons piégés $n_a(x)$,

$$n_a(x) = N_{ss} q \sqrt{\frac{g}{\epsilon\epsilon_0}} \exp\left(-q \sqrt{\frac{g}{\epsilon\epsilon_0}} x\right) = \frac{N_{ss}}{\Delta} \exp\left(-\frac{x}{\Delta}\right) = n_{as} \exp\left(-\frac{x}{\Delta}\right)$$

Comme attendu, la concentration à la surface n_{as} augmente avec g . Par ailleurs, en vertu de la relation de neutralité, éq. (5), l'intégrale de $n_a(x)$ doit rester constante malgré la variation possible de g , car compensant la charge surfacique fixe Q_{ss} . Si avec l'augmentation de la densité d'états g la concentration d'électrons piégés à la surface n_{as} augmente (en $g^{1/2}$) comme nous venons de le voir, la longueur de Debye Δ doit bien diminuer (en $g^{-1/2}$), en accord avec l'éq. (3), afin de préserver l'aire N_{ss} sous la courbe $n_a(x)$. C'est donc la neutralité électrique qui est physiquement à l'origine de la diminution de la longueur de Debye avec l'augmentation de la densité d'états.

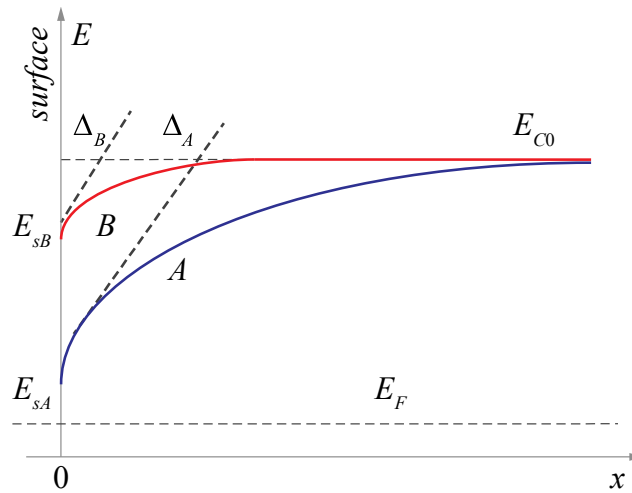


Figure 5. Allure de la bande de conduction du silicium amorphe en fonction de la distance de la surface dans les états A (avant éclaircissement) et B (après éclaircissement). Du fait de l'augmentation de la densité d'états suite à l'éclaircissement, la longueur de Debye, le potentiel de surface (proportionnel à $E_{C0} - E_s$) et la conductivité sont plus faibles dans l'état B que dans l'état A.

3.5. Que dire de la validité du modèle ? Comment peut-on l'« améliorer » ?

Nous avons poussé l'approximation principale de notre modèle analytique, l'éq. (15), au-delà des limites de sa validité (nous avons constaté que $A_B \approx 1$ au lieu d'avoir $A_B \gg 1$). Il est à noter que nous avons fait cette constatation *a posteriori* car nous avons déterminé, à partir de l'expérience et du modèle, les valeurs des paramètres qui conditionnent la validité des approximations faites dans ce même modèle ; il s'agit là d'une pratique relativement courante en physique, que nous rencontrerons encore par la suite.

On peut se demander accessoirement pourquoi nous avons obtenu les « bonnes » valeurs (de g , Δ et φ_s) pour l'état A alors que celles-ci sont couplées, par le système d'équations, avec celles de l'état B, état pour lequel une des conditions de validité du modèle est clairement violée. Pour comprendre l'origine de cet « heureux dénouement », regardons de plus près le système d'éqs. (24) et (26)

$$\frac{1 - A_B^{-1}}{1 - A_A^{-1}} = a = 0,04 \quad \text{et} \quad A_A - A_B = b = 11,5$$

Comme, dans notre cas $b \gg 1 \gg a$, on s'aperçoit que $A_A \gg 1$ à l'aide de la deuxième équation (car $A_A \gg 1 + A_B > 1$) et que $A_A \gg A_B$ à l'aide de la première équation (car $1 - A_A^{-1} \gg 1 - A_B^{-1}$). On obtient donc $A_B \approx 1 + a$ à partir de la première équation (en négligeant A_A^{-1} par rapport à l'unité) et $A_A \approx b + 1$ à partir de la deuxième (en négligeant A_B par rapport à A_A). Par conséquent, si les coefficients a et b satisfont à la double inégalité $b \gg 1 \gg a$, alors les deux inconnues A_A et A_B peuvent être déterminées approximativement *séparément* : les équations du système sont *faiblement couplées*. Ceci explique pourquoi les paramètres de l'état A n'ont pas été perturbés par la violation de l'approximation pour l'état B , malgré le couplage existant entre les expressions des deux états.

Pour « améliorer » le modèle de la conductivité planaire, nous devons avant tout éviter de faire autant d'approximations. Le premier réflexe, consistant à ajuster numériquement les courbes expérimentales de la figure 4 à l'éq. (11), n'est pas le meilleur d'un point de vue méthodologique : les deux courbes représentent des comportements *linéaires* (aux incertitudes expérimentales près) en coordonnées semi-logarithmiques ($\ln \sigma$ en fonction de $1/kT$), alors que l'éq. (11), de par son intégrale contenant le facteur $1/kT$ à travers le paramètre A , représente un comportement *non linéaire* (dans ces mêmes coordonnées). Il convient donc de *linéariser* l'intégrale de l'éq. (11) avant de poursuivre. Pour ce faire, considérons la fonction

$$f(y) = \ln I(y) = \ln \frac{1}{d} \int_0^d \exp \left[yE_s \exp \left(-\frac{x}{\Delta} \right) \right] dx = \ln \int_0^1 \exp \left[yE_s \exp \left(-\frac{xd}{\Delta} \right) \right] dx,$$

directement issue de l'éq. (11), dans laquelle nous avons posé $1/kT = y$ et $q\phi_s = E_s$, dénoté l'intégrale (divisée par l'épaisseur d) par $I(y)$ et changé la variable d'intégration d'un x à dimension d'une longueur pour un (autre) x sans dimension. Le calcul de la dérivée de $f(y)$ est immédiat,

$$\begin{aligned} f'(y) &= \frac{I'(y)}{I(y)} = \frac{1}{I(y)} \int_0^1 E_s \exp \left(-\frac{xd}{\Delta} \right) \exp \left[yE_s \exp \left(-\frac{xd}{\Delta} \right) \right] dx \\ &= \frac{\Delta}{d} \frac{\exp(yE_s) - \exp \left[yE_s \exp \left(-\frac{d}{\Delta} \right) \right]}{yI(y)} \end{aligned}$$

Nous pouvons donc développer l'éq. (11) pour la conductivité apparente (en linéarisant son exposant) autour du point $y_0 = 1/kT_0$ pour $T_0 = 300$ K,

$$\begin{aligned} \sigma_{app} &= \sigma_b \exp[f(y)] = \sigma_0 \exp(-yE_a) \exp[f(y)] \\ &\approx \sigma_0 \exp(-yE_a) \exp \left[f(y_0) + f'(y_0)(y - y_0) \right] \\ &= \sigma_0 \exp[f(y_0)] \exp \left[-y_0 f'(y_0) \right] \exp(-yE_a) \exp[yf'(y_0)] \\ &= \sigma_0 \exp \left[f(y_0) - y_0 f'(y_0) \right] \exp \left[-\frac{E_a - f'(y_0)}{kT} \right] \end{aligned}$$

Nous constatons que le facteur pré-exponentiel de la conductivité apparente linéarisée est donné par l'expression $\sigma_0 \exp[f(y_0) - y_0 f'(y_0)]$, tandis que l'énergie d'activation est égale à $E_a - f'(y_0)$. En conséquence, les éqs. (24) et (26) doivent être remplacées respectivement par

$$\frac{\sigma_{0A}^{\text{exp}}}{\sigma_{0B}^{\text{exp}}} = \exp[f_A(y_0) - f_B(y_0)] \exp\{y_0[f'_B(y_0) - f'_A(y_0)]\} \quad (27)$$

et

$$y_0(E_{aB}^{\text{exp}} - E_{aA}^{\text{exp}}) = y_0[f'_B(y_0) - f'_A(y_0)] \quad (28)$$

Les éqs. (27) et (28), complétées par les définitions de $f(y)$ et $f'(y)$, représentent un système non linéaire pour les deux inconnues g_A et g_B qui rentrent dans le système à travers les paramètres $\Delta_{A,B}$ (de par l'éq. (3)) et $E_{sA,B} = q\varphi_{sA,B}$ (de par l'éq. (6)). Une des (nombreuses) façons de résoudre le système non linéaire $f_1(x, y) = 0, f_2(x, y) = 0$ à deux inconnues est de minimiser numériquement la fonction $f_1^2 + f_2^2$ par rapport à x et y en utilisant un algorithme d'optimisation. L'application de cette procédure sur les éqs. (27) et (28) avec les données de la section 3.3 (densité surfacique de charges $N_{ss} = 2,7 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-2}$) fournit les valeurs de $g_A = 0,94 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ et $g_B = 1,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ pour les densités d'états recherchées. Les longueurs de Debye sont $\Delta_A = 84 \text{ nm}$ et $\Delta_B = 20 \text{ nm}$, tandis que les potentiels de surface sont $\varphi_{sA} = 0,343 \text{ V}$ et $\varphi_{sB} = 0,083 \text{ V}$. Les paramètres de l'état A sont en très bon accord avec ceux obtenus de la façon approchée (cf. sections 3.2, 3.3 et 3.4). En revanche, dans l'état B , la « nouvelle » valeur de g_B est d'environ un ordre de grandeur plus petite que l'« ancienne » (et d'environ un ordre de grandeur plus grande que $g_A \sim g_0$). Dans l'état métastable (B), l'éclairement crée donc environ dix fois plus de défauts (par rapport à l'état stable A) ce qui est physiquement bien plus plausible que les deux ordres de grandeur de plus, obtenus dans la section 3.2 avec le modèle approché. Le tableau suivant permet de comparer visuellement les valeurs des paramètres obtenues par les deux modèles, analytique et numérique,

paramètres/ modèle	$g_A,$ $\text{cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$	$g_B,$ $\text{cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$	$\Delta_A,$ nm	$\Delta_B,$ nm	$\varphi_A,$ V	$\varphi_B,$ V
analytique	$1,1 \times 10^{17}$	$1,5 \times 10^{19}$	80	7	0,325	0,027
numérique	$0,94 \times 10^{17}$	$1,6 \times 10^{18}$	84	20	0,343	0,083

4. Application du modèle à l'effet d'un gaz adsorbé en surface

On considère une couche mince ($0,3 \mu\text{m}$) de $a\text{-Si:H}$, déposée sur un substrat de verre. On étudie sa conductivité planaire, avant et après son exposition à un flux de NH_3 . (D'après réf. 3.)

La conductivité de l'échantillon vierge montre expérimentalement une énergie d'activation $E_{aA} = 1,02 \text{ eV}$ et un facteur pré-exponentiel $\sigma_{0A} = 3,2 \times 10^5 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Après exposition au gaz la conductivité augmente et ces paramètres deviennent $E_{aB} = 0,95 \text{ eV}$ et $\sigma_{0B} = 1,8 \times 10^5 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. (Nous avons dénoté les états de la couche avant et après exposition au gaz par A et B respectivement.) Physiquement, il s'agit d'un phénomène d'adsorption de molécules chargées en surface de la couche de silicium amorphe modifiant la conductivité planaire du matériau.

4.1. En supposant que la conductivité mesurée est dominée par celle de la surface (par rapport au volume), écrire les expressions des conductivités avant et après exposition au gaz.

L'hypothèse de base sur la conductivité étant identique à celle faite dans la section 3.1, l'expression coïncide avec l'éq. (21),

$$\sigma_{A,B} \approx \frac{\delta_{A,B}}{d} \sigma_{sA,B} = \frac{\delta_{A,B}}{d} \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a - q\varphi_{sA,B}}{kT}\right)$$

la seule différence, implicite, étant que l'épaisseur δ dépend de la densité de charges N_{ss} , et donc de l'état donné, à travers φ_s uniquement ; cf. éqs. (16), (6) et (3). La longueur de Debye Δ , donnée par l'éq. (3), est la même dans les deux états A et B ($\Delta_A = \Delta_B$) car la densité d'états des défauts g ne varie pas avec l'exposition au gaz. En d'autres termes, ici nous « travaillons » à $g = cte.$ (et $\varphi_s = var.$ et donc, $N_{ss} = var.$), tandis que dans la section 3 nous « travaillons » à $N_{ss} = cte.$ (et $g = var.$).

4.2. Calculer les potentiels de surface φ_s respectifs. La condition $A \gg 1$ est-elle remplie ?

Par un raisonnement identique à celui de la section 3.2, nous arrivons aux deux équations,

$$\frac{\sigma_{0A}^{\text{exp}}}{\sigma_{0B}^{\text{exp}}} = \frac{\delta_A}{\delta_B} = \frac{\Delta_A}{\Delta_B} \times \frac{A_B - 1}{A_A - 1} = \frac{A_B - 1}{A_A - 1} = \frac{3,2 \times 10^5}{1,8 \times 10^5} = 1,78 \quad (29)$$

et

$$\frac{E_{aB}^{\text{exp}} - E_{aA}^{\text{exp}}}{kT} = \frac{q}{kT} (\varphi_{sA} - \varphi_{sB}) = A_A - A_B = \frac{0,95 - 1,02}{0,026} = -2,69 \quad (30)$$

où nous avons utilisé le fait que $\Delta_A = \Delta_B$ dans la première équation. À la différence du système (24)-(26) de la section 3.2 menant à une équation de second degré, le système (29)-(30) est linéaire ; ceci est dû à l'indépendance de la longueur de Debye Δ de l'état concret. Nous trouvons facilement les solutions $A_A = 4,46$ et $A_B = 7,15$. En multipliant les valeurs de $A_{A,B}$, par le potentiel thermique $kT/q = 0,026$ V (à $T = 300$ K) nous obtenons immédiatement $\varphi_{sA} = 0,116$ V et $\varphi_{sB} = 0,186$ V. Les valeurs de A_A et A_B indiquent que la condition $A \gg 1$ est remplie pour les deux états, quoique d'un peu moins qu'un ordre de grandeur.

La résolution numérique du système non linéaire (27)-(28) donne $\varphi_{sA} = 0,167$ V et $\varphi_{sB} = 0,237$ V. Ces deux valeurs sont supérieures, de deux potentiels thermiques environ, à celles obtenues par le modèle analytique approché.

4.3. En prenant la valeur de g_0 pour la densité d'états de $a\text{-Si:H}$ (cf. section 3.4), calculer les densités surfaciques de charges avant et après exposition au gaz. Les comparer à N_{ss110} (cf. section 3.3). Calculer la longueur de Debye Δ pour les états A et B . La condition $\Delta \ll d$ est-elle remplie ? Qu'en est-il de la validité de l'hypothèse de prédominance de la contribution de la surface à la conductivité ?

À partir de l'éq. (6) et de la valeur de g_0 pour la densité d'états du $a\text{-Si:H}$, nous trouvons pour les densités surfaciques de charges dans les deux états

$$\begin{aligned} N_{ssA} &= \varphi_{sA} \sqrt{\varepsilon \varepsilon_0 g_0} = 0,116 \sqrt{12 \times 8,85 \times 10^{-12} \times \frac{10^{17}}{1,6 \times 10^{-19} \times 10^{-6}}} \\ &= 0,94 \times 10^{15} \text{ m}^{-2} = 0,94 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \end{aligned}$$

et

$$N_{ssB} = N_{ssA} \frac{\varphi_{sB}}{\varphi_{sA}} = N_{ssA} \frac{A_B}{A_A} = 0,94 \times 10^{11} \times \frac{7,15}{4,46} = 1,50 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$$

Ces deux valeurs sont du même ordre de grandeur, quoique légèrement plus basses, que $N_{ss110} = 2,7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, la densité de charges à la surface oxydée du silicium cristallin orienté (110). Les valeurs des densités surfaciques de charges, déterminées à partir du modèle numérique (système (27)-(28)), sont $N_{ssA} = 1,36 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ et $N_{ssB} = 1,90 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, en accord satisfaisant avec les valeurs approchées obtenues précédemment.

La longueur de Debye, indépendante de l'état concret, est obtenue à partir de l'éq. (3) et la valeur de $g_0 \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$,

$$\Delta_A = \Delta_B = \frac{1}{q} \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0}{g_0}} = \frac{1}{1,6 \times 10^{-19}} \sqrt{\frac{12 \times 8,85 \times 10^{-12}}{10^{17} \times (1,6 \times 10^{-19} \times 10^{-6})^{-1}}} = 81 \times 10^{-9} \text{ m} = 81 \text{ nm}$$

(Attention à la conversion de g_0 , de $\text{cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ en $\text{m}^{-3} \cdot \text{J}^{-1}$!). Cette valeur est à comparer à $d = 300 \text{ nm}$: la condition $\Delta \ll d$ est vérifiée, quoique nettement moins confortablement que dans la section 3.3.

Quant à la vérification de l'hypothèse de la prédominance de la contribution de la surface à la conductivité, nous avons d'après l'éq. (19),

$$\frac{\Delta_A}{d} \frac{e^{A_A}}{A_A - 1} = \frac{81}{300} \times \frac{e^{4,46}}{4,46 - 1} = 6,75 > 1$$

et

$$\frac{\Delta_B}{d} \frac{e^{A_B}}{A_B - 1} = \frac{81}{300} \times \frac{e^{7,15}}{7,15 - 1} = 55,9 \gg 1$$

L'hypothèse est vérifiée dans les deux cas, même si clairement moins bien dans l'état A .

Le tableau suivant résume les valeurs des paramètres obtenues dans les deux modèles, analytique et numérique (la longueur de Debye ne dépendant ni de l'état concret, ni du modèle choisi),

paramètres/ modèle	N_{ssA} , cm^{-2}	N_{ssB} , cm^{-2}	$\Delta_A = \Delta_B$, nm	φ_A , V	φ_B , V
analytique	$0,94 \times 10^{11}$	$1,5 \times 10^{11}$	81	0,116	0,186
numérique	$1,36 \times 10^{11}$	$1,9 \times 10^{11}$	81	0,167	0,237

On peut se poser des questions sur l'origine des écarts entre les valeurs $\varphi_{sA,B}$ et $N_{ssA,B}$ obtenus par le modèle analytique approché et le modèle numérique. Comme nous venons de le voir, les conditions $\Delta \ll d$ et $A \gg 1$ sont vérifiées pour les deux états, mais de moins d'un ordre de grandeur. Il en va de même pour l'hypothèse de la prédominance de la conductivité de surface dans l'état A . Ceci pourrait expliquer la moins bonne précision du modèle analytique par rapport au modèle numérique qui n'est basé sur aucune hypothèse, mis à part sur la linéarité

entre $\ln\sigma$ et $1/kT$ expérimentalement observée. Bien sûr, les avantages du modèle analytique approché résident dans son interprétation physique immédiate et sa simplicité.

4.4. Dessiner schématiquement l'allure de la bande de conduction avant et après exposition au gaz. Le NH_3 est-il donneur ou accepteur dans $a\text{-Si:H}$?

La figure 6 montre schématiquement l'allure de la bande de conduction du matériau dans les états A et B , conformément à l'éq. (7) et les paramètres obtenus à partir du modèle. La conductivité de $a\text{-Si:H}$ est de type électronique, même sans dopage type n , du fait même du procédé de son élaboration par dépôt plasma. Par suite, une augmentation de la conductivité se traduit par un rapprochement du bas de la bande de conduction du niveau de Fermi sur le diagramme des bandes. La conductivité de $a\text{-Si:H}$ dans l'état B (après exposition au gaz) est plus élevée que dans l'état A (avant exposition) et, d'après les résultats du modèle, le potentiel de surface dans l'état B est supérieur à celui de l'état A , c.-à-d. $\varphi_{sB} = (E_{C0} - E_{sB})/q > \varphi_{sA} = (E_{C0} - E_{sA})/q$. Par conséquent, la bande de conduction est courbée vers le bas dans les deux états, la courbure étant plus importante dans l'état B que dans l'état A (car nous avons $E_{sB} < E_{sA}$ pour l'énergie de surface dans les deux états). Les pentes des tangentes des bandes à la surface ($x = 0$) déterminent la même valeur de la longueur de Debye à leur intersection avec l'horizontale $E = E_{C0}$.

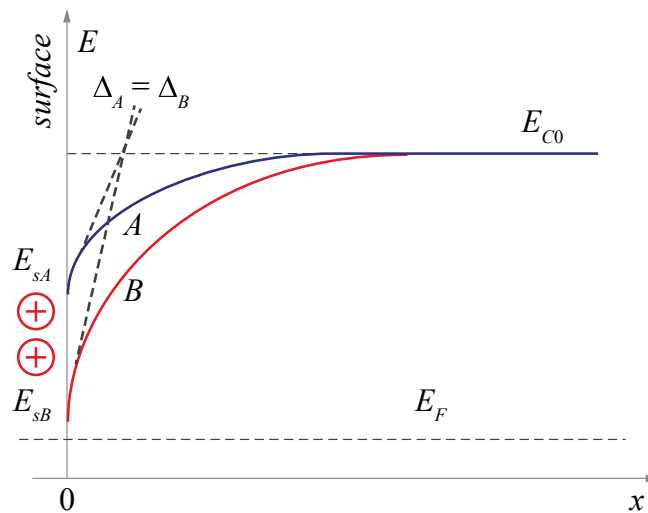


Figure 6. Allure de la bande de conduction du silicium amorphe en fonction de la distance de la surface dans les états A (avant l'exposition à l'ammoniac) et B (après exposition). Du fait de l'augmentation de la densité de charges de surface suite à l'exposition au gaz, le potentiel de surface (proportionnel à $E_{C0} - E_s$) et la conductivité sont plus importants dans l'état B que dans l'état A ; la longueur de Debye ne varie pas. L'ammoniac se comporte comme donneur, car il augmente le potentiel de surface.

La figure montre que l'exposition au gaz a augmenté la courbure de la bande de conduction vers le bas. En vertu de la figure 2(b) et de l'éq. (6) cela signifie physiquement une charge de surface positive plus importante. Or, ce supplément de charges fixes provient de l'ionisation des atomes de NH_3 adsorbés en surface : les atomes « libèrent » des électrons dans le semiconducteur, se transformant par là-même en ions positifs, fixés à la surface. Quoique les mécanismes d'adhésion et d'ionisation soient assez complexes en réalité (cf. réf. 3), cette image simplifiée montre que l'ammoniac agit bien comme donneur vis-à-vis du silicium amorphe hydrogéné.

Littérature

1. I. Solomon, T. Dietl, D. Kaplan, *J. Phys. (Paris)* **39**, 1241 (1978).
2. D. L. Staebler, C. R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.* **31**, 292 (1977) ; *J. Appl. Phys.* **51**, 3262 (1980).
3. M. Tanielian, M. Chatani, H. Fritzsche, V. Smid, P. D. Persans, *J. Non-Cryst. Solids* **35&36**, 575 (1980).