

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Ecole Nationale Polytechnique d'Oran**



Département de : physique-chimie

**MEMOIRE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MAGISTER**  
**EN PHYSIQUE**

**OPTION : « CARACTERISATION DES MATERIAUX PAR SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE ET**  
**PHOTONIQUE »**

INTITULE :

**Etude des composés n-ZnO et p-ZnO et leur application en**  
**optoélectronique**

**Présenté par : LEGHIGHANE BILLEL**

**Devant le Jury composé de :**

|                      |                                      |                     |
|----------------------|--------------------------------------|---------------------|
| ◦ Belaidi Abdelkader | <b>Prof</b> (ENPO-Oran)              | <b>Président</b>    |
| ◦ Ouerdane Abdellah  | <b>MC 'A'</b> (Univ-Khemis Miliana ) | <b>Encadreur</b>    |
| ◦ Bouslama Mhamed    | <b>Prof</b> (ENPO-Oran)              | <b>Co-Encadreur</b> |
| ◦ Ghaffour Mohamed   | <b>Prof</b> (Univ-Mostaganem)        | <b>Examineur</b>    |
| ◦ Fasla Souad        | <b>Prof</b> (ENPO-Oran)              | <b>Examineur</b>    |

**Année Universitaire 2014/ 2015**

# Remerciement

Ce fut pour moi un grand honneur d'avoir la chance de réaliser ce mémoire au majeur pour la réalisation de ce travail, tant d'un point de vue scientifique que moral.

Mes remerciement vont au premier à Allah le tout puissant pour la volonté , la santé et la patience qui il m'a donné tout ces longues année .

- ✓ Je tiens d'abord à remercie Mr Ouerdane Abdellah Docteur et maitre de conférence aux l'université de Khemis miliana, qui m'a fait l'honneur d'encadrer ce mémoire ,m'a accompagné dans la préparation dans ce travaille avec une grande assiduité ainsi qu' avec des qualités humaine remarquables, et dont la présence au quotidien fut un atout .
- ✓ Aussi je tiens remercié à Monsieur Bouslama M'hamed professeur à l'école nationale polytechnique -oran – et Directeur de labo des matériaux qui m'a fait l'honneur d'encadrer ce mémoire
- ✓ J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Belaidi Abdelkader , professeur à L'école nationale polytechnique (ENPO) Oran de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.
- ✓ Merci à Messieurs Ghaffour Mohamed professeur à université de Mostaganem et Fasla Souad professeur à L'école nationale polytechnique (ENPO) –Oran- , pour avoir accepté d'examiner mon travail.
- ✓ Je remercie en particulier mes collègues Mr G. tahar et Mr A. Mahfoudh et Mr A.Ali et I. Tahar Et B.Mahmoud qui ont partagé avec moi tant de moments, heureux ou
- ✓ Mes remerciements également à toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail au niveau du l'école nationale polytechnique - Oran  
Enfin, à toute ma famille, petits et grands, pour leur support, leurs présence ainsi que leur soutien, en particulier mes parents  
ardus, et qui m'ont aidé au cours de cette période de travail .

## ملخص

هذه المذكرة تتناول دراسة مركبات أكسيد الزنك المطعم من النوع "n" والمطعم من النوع "p"، مع معرفة الخصائص الفيزيائية والكيميائية لهذا النوع من أنصاف النواقل الذي ينتمي إلى عائلة الأكاسيد الشفافة، أيضا التطعيم من النوع "n" والنوع "p" يسمح بتشكيل الوصلة n - p التي تستعمل في تصميم الصمام الليزر الذي يبعث اشعاع في المجال الطيفي فوق البنفسجي الذي يستعمل في عدة تطبيقات لها دور كبير في التكنولوجيا الحديثة

التضخيم الضوئي لإشعاع ليزري يكون في المنطقة النشطة من الوصلة التي يتم تصميمها باستعمال أو ادخال عنصر المغنيزيوم داخل عينة من أكسيد الزنك، وهنا قمنا بدراسة تغيرات قرينة الانكسار بدلالة نسبة وجود عنصر المغنيزيوم داخل العينة وفي الأخير قمنا بمحاكاة تبين تغيرات الإشارة الضوئية خلال الزمن مع نمذجتها بالتواتر والسعة وذلك عند طول الموجة الذي يقدر ب 380 نانومتر .

## Résumé

Ce travail intitulé « étude du composé ZnO en application optoélectronique » met en relief les propriétés physiques et chimiques de ce composé II-VI de la famille des oxydes transparents. De plus le dopage de type P en plus de son dopage de type N permettent de mettre en exergue la jonction ZnO-P ZnO-N en vue de son utilisation en tant que diode laser émettant dans le spectre ultraviolet très demandé pour ces multiples applications technologiques. Le confinement optique du rayonnement laser à l'intérieur de la couche active de la jonction est réalisé grâce à l'utilisation des propriétés du composé  $Zn_xMg_{1-x}O$  dont la variation de l'indice de réfraction en fonction de la proportion x en Mg est étudiée. L'utilisation des équations paramétriques du laser à semi-conducteur vont nous permettre de simuler le fonctionnement de la diode laser au point de vue variation du signal optique dans le temps et en la génération de l'émission spectrale modulée en amplitudes et en fréquences centrées toutes deux sur la longueur d'onde  $\lambda=380$  nm.

**Mots clés :** ZnO, semi-conducteur ZnO , Dopage de ZnO, Diode laser,

## **Abstract**

This work entitled "Study of compound ZnO for optoelectronics applications" highlights the physical and chemical properties of this compound II-VI include in family of transparent oxides. The P-type doping in addition to its N-type doping allows to study the junction ZnO-P-N for its use as a laser diode in the ultraviolet spectrum for these multiple technological applications. The optical confinement of laser radiation within the active layer of the junction is achieved through the use of properties of  $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  compound which changes in the refractive index according to the proportion  $x$  of Mg. The use of rate equations of the semiconductor laser will enable us to simulate the operation of the laser diode with regard to fluctuations of the optical signal in time and in the generation of the modulated spectral emission in amplitudes and frequencies centered both on the wavelength  $\lambda = 380 \text{ nm}$ .

## **Table des matières**

|                             |   |
|-----------------------------|---|
| Introduction générale ..... | 1 |
|-----------------------------|---|

### **Chapitre I : généralités sur le semi-conducteur ZnO**

|                                                  |    |
|--------------------------------------------------|----|
| I.1 introduction .....                           | 5  |
| I.2 Historique .....                             | 5  |
| I.3 ZnO massive .....                            | 6  |
| I.4 propriétés de l'oxyde de zinc .....          | 7  |
| I.4.1 propriétés structurales .....              | 7  |
| I.4.1.1 Structure électronique de bande .....    | 9  |
| I.4.2 Propriétés électriques .....               | 10 |
| I.4.3 Propriétés optiques et luminescence .....  | 11 |
| I.4.4 Propriétés chimiques et catalytiques ..... | 13 |
| I.5. Intérêts des couches minces de ZnO .....    | 13 |

### **Chapitre II : Contact Ohmique et dopage des semi conducteurs**

|                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| II.1 Introduction .....                                                                     | 16 |
| II.2 Cas : travail sortie de métal supérieur que le travail sortie de semi-conducteur ..... | 17 |
| II.2.1 Semi-conducteur de type n .....                                                      | 17 |
| II.2.2 Semi-conducteur de type p .....                                                      | 19 |
| II.3 Cas : travail sortie de métal inférieur que le travail sortie de semi-conducteur.....  | 19 |
| II.3.1 Semi-conducteur de type n .....                                                      | 19 |
| II.3.1 Semi-conducteur de type p .....                                                      | 21 |
| II.4 Discussion des résultats .....                                                         | 22 |
| II.4.1 techniques de Réalisation des contacts .....                                         | 22 |
| II.4.1.1 Contacts ohmiques .....                                                            | 22 |

|                                                          |    |
|----------------------------------------------------------|----|
| II.5 Dopage de ZnO .....                                 | 23 |
| II.5.1. Origine du dopage résiduel de type n du ZnO..... | 24 |
| II.5.1.1 Les défauts intrinsèques .....                  | 24 |
| II.5.2 Dopage de type p.....                             | 26 |
| II.5.3 simulation dopage type "p" par la DFT .....       | 27 |
| II.5.3.1 principe de la DFT .....                        | 27 |
| II.5.4 Résultats et discussions .....                    | 30 |
| II.6 techniques des dopages .....                        | 35 |
| II.6 .1 La diffusion thermique .....                     | 35 |
| II.6.2 L'implantation ionique .....                      | 36 |
| II.6 .2.1 Interaction rayonnement-matière .....          | 36 |
| II.6.2.2 Pouvoir d'arrêt .....                           | 37 |
| II.6.2.3 Section efficace .....                          | 39 |
| II.6.2.4 Intérêt de l'implantation ionique .....         | 40 |
| II.6.2.4.1 Inconvénients .....                           | 41 |
| II-7. Résultats et discussion .....                      | 41 |

### **Chapitre III : Propriétés du matériaux $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$**

|                                                                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| III.1 Introduction.....                                                                                             | 45 |
| III .1.1 Propriétés structurales du composé MgO.....                                                                | 46 |
| III.1.2. Evolution des propriétés $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ avec la concentration x en Mg .....          | 47 |
| III.1.2.1 Gap d'énergie .....                                                                                       | 47 |
| III.1.2.2 Paramètres de maille .....                                                                                | 48 |
| III.1.2.3.Affinité électronique .....                                                                               | 48 |
| III.3 Variation de l'indice de réfraction de $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ avec la composition x en Mg ..... | 49 |
| III.4 Caractérisation par la photoluminescence .....                                                                | 54 |

## **Chapitre IV : Diode laser ZnO**

|                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------|----|
| IV.1.Généralités sur les lasers à semi-conducteur .....                               | 56 |
| IV.1.1 Introduction .....                                                             | 56 |
| IV.1.2 Conception.....                                                                | 57 |
| IV.1.2.1 Les différents types de résonateur .....                                     | 58 |
| IV.1.2.1.1 - Les résonateurs Fabry-Perrot .....                                       | 58 |
| IV.1.2.1.2 - Les résonateurs à cristal photonique .....                               | 59 |
| IV.1.3 Principe d'une diode laser .....                                               | 60 |
| IV.1.3.1 Emission stimulée .....                                                      | 60 |
| IV.1.3 .2 Emission spontanée .....                                                    | 60 |
| IV.1.3.3 pompage électrique .....                                                     | 62 |
| IV.2 Simulation d'une diode laser ZnO .....                                           | 62 |
| IV.2.1 Introduction .....                                                             | 62 |
| IV.2.2 Equations paramétriques du laser à semi conducteur .....                       | 63 |
| IV.2.3 Densité de Photon $S(f)$ et Réponse en fréquence du laser semi-conducteur..... | 65 |
| IV.2.3.1 Densité de photons .....                                                     | 65 |
| IV.2.4 . Modulation de l'amplitude du signal .....                                    | 65 |
| IV.2.5 . Signal de fréquence de modulation .....                                      | 66 |
| IV.3 Simulation et résultats numériques .....                                         | 67 |
| IV.3.1 Solution stationnaire .....                                                    | 67 |
| IV.3.2 Résultats de la Modulation en amplitude et en de fréquence.....                | 73 |
| Conclusion générale .....                                                             | 79 |







## Liste de figures

### Chapitre I :

**Fig I.1 :** La structure cristallographique du ZnO (wurzite).

**Fig I.2 :** structure Wurzite et site tétraédrique

**Fig I.3:** Structure de bande du ZnO en utilisant le pseudo-potentiel de O6+ (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence

### Chapitre II :

**Fig II.1 :** Diagramme des bandes d'énergie d'un contact métal –semi-conducteur de type n avec  $\phi_m > \phi_{sc}$  (a) avant contact : (b) passage à l'équilibre thermodynamique, (c) après la mise contact

**Fig II.2. :** Diagramme du bonde d'énergie d'un contact métal –semi-conducteur de type n avec  $\phi_m > \phi_{sc}$  : (a) en polarisation inverse , (b) polarisation directe , (c) caractéristique I(V) d'un contact Shottky sur un semi-conducteur de type n avec une tention de polarisation appliquée au semi-conducteur

**Fig II.3 :** Diagramme de bande d'énergie d'un contact métal –semi-conducteur de type n avec  $\phi_m > \phi_{sc}$  : (a) avant contact, (b) passage a l'équilibre thermodynamique, (c) en contact a l'équilibre thermodynamique .

**Fig II.4 :** Diagramme du bonde d'énergie d'un contact métal –semi-conducteur de type p polarisé avec  $\phi_m > \phi_{sc}$  (a) contact polarisé avec une tension positive appliqué sur le semi-conducteur , (b)contact polarisé avec une tension négative appliqué sur le semi-conducteur, (c) caractéristique I(V) d'un contact ohmique sur un semi-conducteur de type p

**Fig II.5 :** Diagramme de bande d'énergie d'un contact métal –semi-conducteur de type n avec  $\phi_m < \phi_{sc}$  : (a) avant contact (b) passage a l'équilibre thermodynamique , (c) en contact à l'équilibre thermodynamique

**Fig II.6 :** Diagramme du bande d'énergie d'un contact métal –semi-conducteur de type n polarisé avec  $\phi_m < \phi_{sc}$  : (a) contact polarisé avec une tension positive appliqué sur le semi-conducteur, (b)contact polarisé avec une tension négative appliqué sur le semi-conducteur, (c) caractéristique I(V) d'un contact ohmique sur un semi-conducteur de type n

**Fig II.7.** Diagramme du bande d'énergie d'un contact métal –semi-conducteur de type p avec  $\phi_m < \phi_{sc}$  : (a) avant contact, (b) passage a l'équilibre thermodynamique, (c) en contact à l'équilibre thermodynamique

**Fig II.8 :** Diagramme du bande d'énergie d'un contact métal –semi-conducteur de type n avec  $\phi_m < \phi_{sc}$  : (a) en polarisation inverse, (b) polarisation directe, (c) caractéristique I(V) d'un contact Schottky sur un semi-conducteur de type p

**Fig II.9:** (a) Energie de formation des défaut intrinsèque dans le ZnO en fonction du niveau de Fermi et l'abondance des éléments constitutifs du réseau cristalline (riche zinc et riche oxygène) , (b) énergie de transition des défauts natifs dans le ZnO

**Fig II.10 :** (a) et (b) la DOS total et partielle de ZnO calculé par GGA et mBJ

**Fig :II.11 :** A gauche ,cage élémentaire d'un réseau de ZnO sodalite a 1% avec P contenant un seul dopant , phosphore P

**Fig II.12 :** ZnO sous phase wurtzite calculée avec VASP en DFT –GGA donnant les dimensions interatomique.

**Fig II.13 :** ZnO sous phase wurtzite calculée avec VASP en DFT –GGA donnant la distribution de charge différence densité de ZnO dopé par phosphore

**Figure II.14 :** structure de bands calculée par mBJ-DFT (a) pure ZnO and (b) ZnO dope au phosphore.

**Fig II.15 :** structure de bande et DOS électronique de ZnO wurtzite issue de nos calcul (droite) à comparer avec celles issues de la littérature obtenue par DFT-LDA (gauche) et en SIC-pp (milieu) ,cette dernière est proche de la structure de bande expérimentale

**Fig II.16:** structure de bande et DOS électronique de la sodalite . L'énergie 0 eV de référence est prise au sommet de la bande de valence

**Fig II.17 :** DOS électronique de ZnO sodalite :dopage P

**Figure II.18** Illustration de le mécanisme de formation de la  $\{P_{Zn}-2V_{Zn}\}$ , complexe dans ZnO aide un modèle de la salle et le bâton. En (a) un réseau de ZnO parfaite 4 doubles couches basales représentés. (b) la formation d'un antisite de phosphore est accompagné n »formation deux zinc les postes vacants et (c) un réaménagement des longueurs de liaison autour de la antisite

**Fig II.19 :** technique de diffusion thermique

**Fig II.20 :** Illustration du parcours R de l'ion, le projectile range  $R_p$  et la largeur moyenne  $\Delta R_p$  Pour : (a) haute énergie ou ions légers et (b) basse énergie ou ions lourds

**Fig. II.21 :** l'implantions du phosphore à différent d'énergie du ZnO

**Fig. II.22 :** Pouvoir d'arrêt électronique (a) et nucléaire (b) et (c) en fonction de l'énergie cinétique de l'ion Phosphore dans la matrice cristalline de ZnO.

### **Chapitre III :**

**Fig III.1 :** gap d'énergie des Composés ZnO et MgO en fonction des paramètres de maille

**Fig III.2 :** structure de Rocksalt de MgO

**Fig III.3:** variation du gap en fonction de la composition  $x$  de Mg

**Fig III.4:** variation des paramètres de maille en fonction de la composition  $x$  en Mg

**Fig III.5:** variation de l'affinité électronique de  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  en fonction de la composition en  $x$  de Mg

**Fig. III.6:** Indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde

**Fig.III.7 :** Indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour  $x=0$  (direction extraordinaire)

**Fig.III.8 :** Indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour  $x=0.2$  (direction ordinaire)

**Fig.III.9 :** Indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour  $x=0.24$  (direction extraordinaire)

**Fig.III.10 :** Indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour  $x=0.36$  (direction ordinaire)

**Fig.III.11 :** Indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour  $x=0.36$  (direction extraordinaire)

**Fig III.12 :** la photoluminescence de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  par Simulation

**Fig III.13 :** la photoluminescence de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  par Expériment

### **Chapitre IV :**

**Fig IV .1:** diode laser démontrent présent un seul puits quantique entre couche de type  $n$  et couche de type  $p$

**Fig. IV.2 :** Le schéma représente le principe d'un résonateur Fabry-Perrot (FP).

**Fig. IV.3 :** Coefficient de transmission d'un résonateur Fabry-Perrot pour différentes valeurs de  $R$  en fonction de  $\phi$

**Fig.IV.4 :** Schéma d'un miroir de Bragg.

**Fig.IV.5 :** Diagramme des interactions rayonnement matière dans une cavité laser

**Fig.IV.6 :** Cavité laser avec émission d'un rayonnement laser

**Fig. IV.7 :** Schéma d'une diode laser indiquant le phénomène de pompage électrique montrant une importante concentration d'électrons dans la bande de conduction et de trous dans la bande de valence

**Fig.IV.8 :** Structure de diode laser montrant la région active, le ZnO dopé P, le ZnO dopé N et les deux miroirs de la cavité.

**Fig IV.9 :** dérivé laser modulé par la source de courant  $I(t) = 40 \text{ mA}$

**Fig IV.10:** dérivé laser modulé par la source de courant  $I(t) = 30 \text{ mA}$

**Fig IV.11 :** Dynamique transitoire de densité des porteurs et le nombre de photons pour un modèle d'équation de vitesse à un seul mode déterministe de courant de polarisation de 50 mA.

**Fig IV.12 :** Dynamique transitoire de densité de porteurs et le nombre de photons pour un seul mode déterministe convient aux systèmes de télécommunication d'onde de la lumière à haute vitesse.

**Fig IV.13 :** La variation de la largeur de bande de la fréquence de résonance sans amortissement a:  $f = 6.6 \text{ GHz}$ , b:  $7.4 \text{ GHz}$ , c:  $7.8 \text{ GHz}$  and d:  $9.9 \text{ GHz}$ .

**Fig IV.14 :** La variation de la largeur de bande de la fréquence de résonance sans amortissement a:  $I_b = 30 \mu\text{A}$ , b:  $I_b = 40 \mu\text{A}$ , c:  $I_b = 50 \mu\text{A}$  and d:  $I_b = 60 \mu\text{A}$ .

**Fig IV.15 :** Variation de la bande passante en fonction de la réponse en fréquence.

**Fig. IV.16 :** Variation de la bande passante en fonction du courant de polarisation .

**Fig. IV.17 :** spectre de la diode laser ZnO : signal modulé directement en amplitude.

**Fig. IV.18 :** spectre de la diode laser ZnO : signal modulé en fréquence.



## **Liste des tableaux**

### **Chapitre I**

Tableau I.1 : Quelques propriétés électriques de ZnO

Tableau I. 2 : Quelques propriétés optiques de ZnO

### **Chapitre II**

Tableau II.1 : travaille de sortie des différents métaux

### **Chapitre III**

Tableau III.1 :Paramètre de la formule de Sellmeier pour l'indice de réfraction

Tableau III.2 :  $x= 0.00$  direction ordinaire

Tableau III.3:  $x= 0.00$  direction extraordinaire

Tableau III.4 :  $x= 0.24$  direction ordinaire

Tableau III.5 :  $x= 0.24$  direction extraordinaire

Tableau III.6 :  $x= 0.36$  ordinaire

Tableau III.7 :  $x = 0.36$  direction extraordinaire

Tableau III.8: Indice de réfraction en fonction de la concentration  $x$  en Mg pour  $\lambda= 380$  nm

### **Chapitre IV**

Tableau IV.1: paramètres d'une diode laser

### Introduction générale

Le besoin en composants optoélectroniques pour les longueurs d'onde allant du bleu au proche ultra-violet est en constante expansion au courant de cette décennie. Le stockage en quantités toujours plus importantes d'informations grâce aux diodes lasers (DL) de faible longueur d'onde est devenue une préoccupation actuelle majeur du secteur industriel et donc de la recherche scientifique [1]. Dans cette optique l'oxyde de Zinc en tant que matériau actif présente un nombre important d'avantages. ZnO est un composé de la famille II-VI dont l'énergie de bande interdite correspond à une émission de lumière autour de 380 nm., stable à température ambiante. ZnO est un composé en abondance dans la nature, il est facilement réalisable en couches minces et même en nanostructures, par contre, l'utilisation des nitrures III-N est limitée par la pénurie de certains précurseurs comme le gallium, et notamment l'indium. Le seul inconvénient actuel pour ZnO est la difficulté d'obtenir son dopage de type P reproductible [2] Mais des avancées récentes dans ce domaine laissent néanmoins entrevoir un certain optimisme avec la réalisation par des méthodes industrialisables de diodes électroluminescentes (DEL) et diodes laser (DL) avec une couche active à base de ZnO. En effet, un regain d'intérêt nouveau est né pour ZnO pour l'utiliser comme source d'émission laser [3]. Un apport considérable a été fait pour la réalisation de diode laser avec des hétérostructures comme ZnO/ZnMgO. Beaucoup de références ont donné des résultats incontestables de diode lasers émettant dans l'UV en utilisant une jonction sandwichant une région active de ZnO [4].

L'oxyde de zinc ZnO est un matériau semi-conducteur faisant partie de la famille de Transparent Conductrice Oxydes (TCO), sa bande interdite est de nature directe, la valeur de sa largeur de bande (gap) est de 3.4 eV, son énergie de liaison excitonique est de 60 meV [5]. Dans le cas de l'électronique et de l'optoélectronique, ZnO est devenu le concurrent direct du GaN. L'utilisation de ZnO dans les nanotechnologies est relativement récente. Le nombre de publications sur ce composé n'a cessé d'augmenter. Les chercheurs se sont penchés sur ses propriétés optiques et électroniques. ZnO avec sa large bande (3.4 eV) émet dans l'ultraviolet à 380 nm à température ambiante. La nature de cette luminescence est essentiellement excitonique tout comme GaN [6]. Ainsi ZnO s'impose comme un concurrent direct au nitrure de gallium du fait de sa faible toxicité, de son faible coût et en particulier de sa grande énergie de liaison de son exciton qui est de 60 meV très grande devant celle de GaN qui ne dépasse pas les 26 meV. L'atout fondamentale de ZnO tient à sa très grande

énergie de liaison excitonique qui permet d'envisager des dispositifs aux propriétés d'émission améliorées et exploitant des effets nouveaux par exemples microcavités optiques opérant dans le mode de couplage fort. Dans le cas de l'électronique de spin, des dispositifs à base de ZnO exploitant le spin de l'électron sont envisageables. Un élément moteur important de la recherche sur l'oxyde de zinc est son utilisation comme semi-conducteur à large bande interdite pour les dispositifs émetteurs de lumière comme les diodes lasers. Son autre atout réside dans la possibilité de réaliser expérimentalement des puits quantiques à l'échelle nanométrique. Ces possibilités qu'offre le composé ZnO ont encouragé l'investissement dans la recherche pour développer une technologie basée sur ZnO, coûtant moins cher et disponible en abondance dans la nature, pour concurrencer les composés III-V qui sont efficaces dans l'optoélectronique certes, mais dont le cout est très élevé en plus de leur rareté dans la nature[7].

En vue de concrétiser ces propriétés optoélectroniques pour ZnO, la recherche sur ce semi conducteur s'est focalisée sur la prospection des méthodes d'élaboration de ZnO de type P. Il faut admettre que ZnO de type n est réalisé automatiquement et ne nécessite particulièrement pas un dopage ou un additif pour le devenir. Le ZnO de type P associé à ZnO de type n présentent des propriétés électroniques, électriques et optiques intéressantes pour les applications optoélectronique notamment dans le domaine photovoltaïque, des diodes électroluminescentes (LED) et des diodes lasers (LD). L'émission stimulée a été réellement réalisée expérimentalement sur une jonction ZnO(P)-ZnO(N). Le laser ZnO a été obtenu tout d'abord par un pompage optique. Récemment le pompage par injection d'un courant électrique a été possible grâce à utilisation des hétérojonctions basé essentiellement sur ZnO, mais contenant des additifs tels que : [8].

- Le magnésium provenant de MgO par substitution d'une quantité  $x$  de Mg dans la matrice ZnO et qui donnera le composé  $Zn_{1-x}Mg_xO$ . Ce nouveau matériau présente une plus large bande interdite que ZnO et a reçu une grande attention en raison de ses applications potentielles dans les dispositifs optoélectroniques dans le domaine ultraviolet

- Le phosphore qui provient facilement par diffusion d'un substrat d'InP a aussi fait ces preuves dans la réalisation des LED et des diodes lasers LD émettant dans l'ultraviolet.

D'autres additifs sont aussi utilisés tels que l'azote N, l'Antimoine Sb grâce à leur propriété de s'intégrer facilement dans les interstices de ZnO, et en le rendant ZnO de type P [9].

Dans notre travail on s'intéresse aux structures n-ZnO et p-ZnO en vue de créer des jonctions et des hétérojonctions versant dans les applications optoélectronique pour la conception et la réalisation des diodes électroluminescentes et les diodes lasers émettant aux longueurs

d'ondes ultraviolettes. Pour ce faire notre travail sera subdivisé en quatre chapitres distincts mais complémentaires.

Le premier chapitre est consacré à l'état de l'art où on donne des généralités sur les propriétés de l'oxyde de zinc ZnO et la technologie de son élaboration et ces applications multiples tout en donnant ses propriétés structurales et chimiques qui nous permettra de le doper n et de le doper p en vue de l'utiliser en tant que jonction n-ZnO p-ZnO pour son application en optoélectronique et en particulier dans l'élaboration des diodes lasers émettant dans les longueurs ultraviolettes.

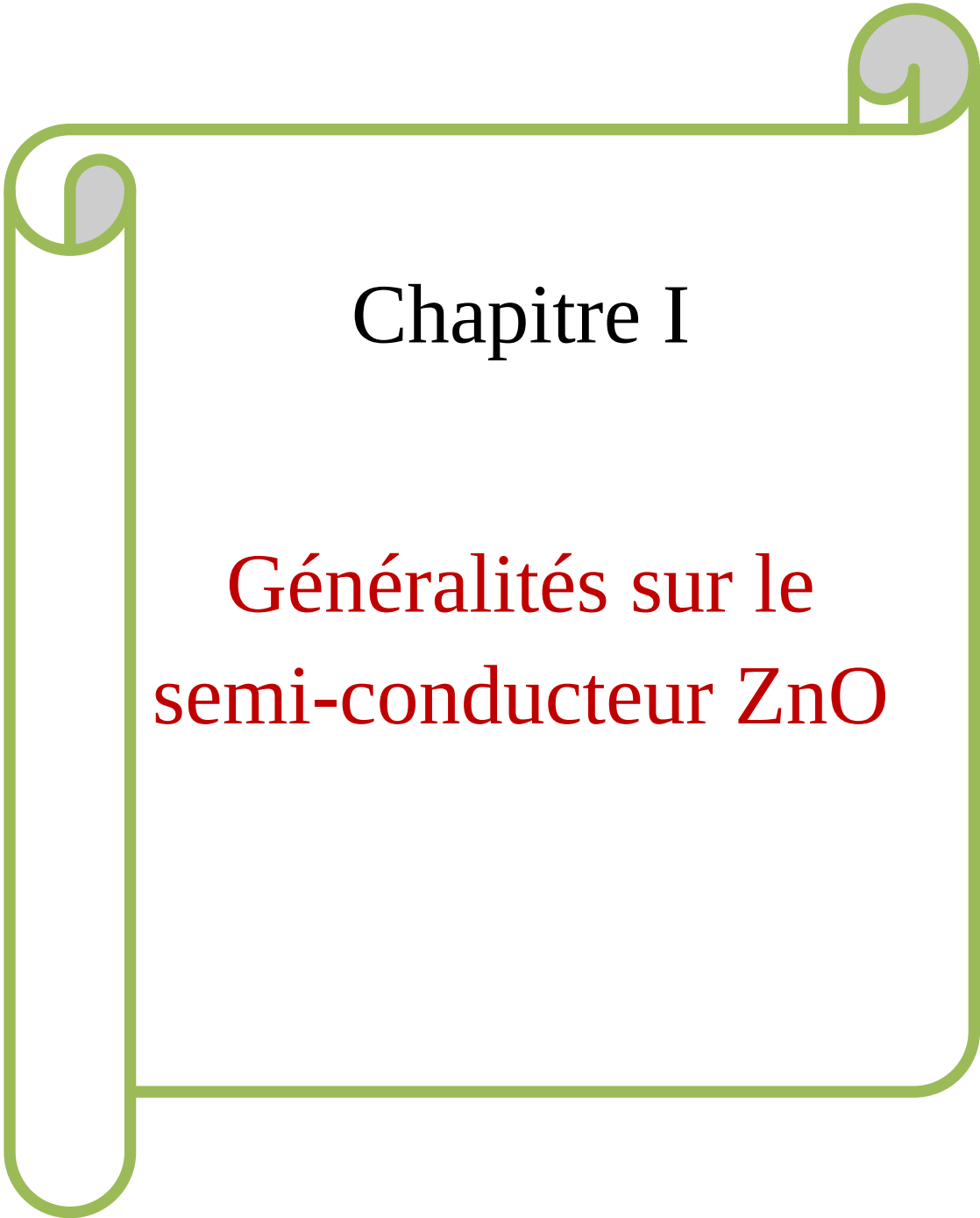
Le deuxième chapitre s'intéresse aux propriétés électriques et électroniques des semi-conducteurs de type n et ceux de type p et leur contact ohmique avec les métaux en vue de connaître le fonctionnement d'une jonction n-ZnO p-ZnO en application optoélectronique. La notion d'électron-trou et la notion de bande de valence et de bande de conduction seront traitées pour mettre en évidence le fonctionnement d'une jonction P-N et en particulier celle utilisée dans l'optoélectronique que se soit pour les diodes électroluminescentes ou pour les diodes lasers. Dans ce même chapitre il serait intéressant de voir les techniques de dopage de ZnO dans les deux formes ou ces deux types n-ZnO et p-ZnO. Il est connu que le dopage de type n est quasi-automatique dans toute élaboration de ZnO en couches minces ou en nanostructures. Mais la technologie de dopage en type p est devenu un atout majeur dans la dernière décennie et des résultats prometteur sont là pour aller de l'avant. Nous allons nous intéresser au dopant en phosphore et les éléments de la couche V.

Dans un troisième chapitre, nous nous intéressons particulièrement au composé ternaire  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  qui regroupe les deux composés II-VI de structures différentes ZnO et MgO. Ces types de composés ont un gap couvrant une large gamme spectrale située dans l'ultraviolet et allant de 3.4 à 6.6 eV. Ils sont à bas prix comparé au composé GaN qui peuvent le remplacer pour être utilisé en optoélectronique pour la fabrication des diodes électroluminescentes LED et les diodes lasers LD.

Dans un quatrième chapitre, on envisage de traiter la conception, le confinement optique d'une diode laser. La simulation d'une diode laser en ZnO en utilisant les équations paramétriques et les caractéristiques électriques et optiques d'une diode laser pompée par l'injection d'un courant électrique continu ou variables. Nous nous concentrons sur les

applications de ces diodes dans les différents domaines technologiques. Ce dernier chapitre présente tout d'abord les principes qui gouvernent les lasers semi-conducteurs. Après avoir montré comment obtenir l'inversion de population dans un puits et dans une boîte quantique, la problématique de conception d'un laser UV à base de matériaux semi-conducteurs ZnO sera présentée.

Nous donnerons enfin une conclusion générale à notre travail qui mettra en évidence les idées principales qui ressortent de cette étude et les projets futurs en vue de continuer cette recherche scientifique.

A decorative green border shaped like a scroll, with three visible scroll ends at the top-left, top-right, and bottom-left corners. The border is a solid green line.

# Chapitre I

## Généralités sur le semi-conducteur ZnO

## I.1 Introduction

Les oxydes transparents et conducteurs (Transparent Conductive Oxydes : TCO) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en photovoltaïque et en optoélectronique.

L'oxyde de zinc ZnO est un matériau semi-conducteur faisant partie de cette famille de TCO, il présente des propriétés électroniques, électriques et optiques intéressantes pour les applications optoélectronique notamment dans le domaine photovoltaïque. La bande interdite est de nature directe, la valeur de sa largeur varie de 3.3 eV à 3.4 eV et une énergie de liaison exciton que de 60 meV. Ces films ont été utilisés dans plusieurs domaines électroniques et optoélectroniques tels que : capteurs à gaz conducteurs, les diodes électroluminescentes, réacteurs photo catalytiques les fenêtres optiques dans les cellules solaires. Les films de ZnO peuvent être élaborés par plusieurs techniques telles que : pulvérisation[10], dépôt chimique en phase vapeur [11], sol gel [12], et spray pyrolyse[13].

## I.2 Historique

L'oxyde de zinc est un composé inorganique de formule ZnO. Généralement il apparaît comme une poudre blanche. La poudre est largement utilisée comme additif dans de nombreux matériaux. L'oxyde de zinc est communément appelé blanc de zinc ou zincate. Il apparaît dans la nature sous forme de minerai rouge contenant beaucoup d'impuretés notamment le manganèse. Il est connu depuis l'antiquité et est utilisé sous forme de poudre par les alchimistes. Il est employé en médecine comme anti-inflammatoire. La première utilisation fut rapportée par Guyton de Morveau en 1782. Celui-ci insista sur la non toxicité de l'oxyde de zinc et en préconisa sa substitution au blanc de plomb.

L'amélioration technique de production du métal en grande quantité et la commercialisation effective fut entamée au 19<sup>ème</sup> siècle. C'est en 1834 que la maison Wurson and Newton de Londres commercialisa le blanc de zinc sous le nom de blanc de chine. [14]

L'oxyde de zinc s'obtient par voie sèche à partir de deux procédés industriels. Un procédé qui passe directement du minerai à l'oxyde et un autre indirect qui fait intervenir le zinc métallique. Les deux procédés fournissent des oxydes de zinc de Pureté inégale dont les propriétés physiques et chimiques sont différentes. Aujourd'hui, la plus grande partie de la

production mondiale de la poudre d'oxyde de Zinc est utilisée dans les applications électriques pour l'industrie de caoutchouc, les Produits chimiques, les peintures, dans l'agriculture et la céramique .La poudre pure est produite à partir de zinc métallique, produit sur terre. Les ressources en zinc dans le monde entier sont d'environ  $1.9.10^9$  tonnes [15].Elles sont utilisées dans des Procédés de galvanisations (55%) pour les protections contre la corrosion, 21% dans les alliages à base de zinc.

Les recherches sur l'oxyde de zinc ont commencé après l'invention des transistors [16].

Les premiers résultats des propriétés piézo-électriques obtenus en 1960 ont conduit à la demande de préparation des couches minces d'oxyde de zinc [17]. L'étude et la Croissance de ce matériau reviennent en force depuis la dernière décennie en raison de ses propriétés fondamentales attractives, des progrès techniques réalisés en matière de synthèse et d'épitaxie de films minces et des premiers résultats indiquant la possibilité de convertir la conductivité de ce semi-conducteur du type n vers le type p .Les domaines d'intérêt pour les alliages à base de ZnO sont l'optoélectronique et l'électronique de spin.

Dans le cas de l'électronique ZnO est devenu le concurrent direct du GaN. L'atout Fondamentale de ZnO tient en sa très grande énergie de liaison excitonique (60mev) qui permet d'envisager des dispositifs aux propriétés d'émission améliorées et exploitant des effets nouveaux par exemples microcavités optiques opérant dans le mode de couplage fort. Dans le cas de l'électronique de spin, des dispositifs à base de ZnO exploitant le spin de l'électron sont envisageables.

Un élément moteur important de la recherche sur l'oxyde de zinc est son utilisation comme semi-conducteur à large bande interdite pour les dispositifs émetteurs de lumière [18]. Sa grande énergie de liaison de 60mev supérieure à l'énergie thermique à 300°K (26mev) fait de lui un semi-conducteur intéressant pour les mécanismes de gains excitoniques.

### **I.3 ZnO massive**

Le ZnO est un matériau semi- conducteur d'un grand intérêt technologique comme le montrent de nombreuses publications [19,20] , cet intérêt est du aux perspectives qu'il offre pour des applications en optoélectronique et ce grâce à sa large bande interdite d'environ 3.3 eV vers 300°c, il est utilisé aussi comme substrat pour l'élaboration des couches de GaN, un

autre matériau utilisé pour la fabrication des diapositives émettant dans la région du bleu à l'ultrat violet, vu le faible désaccord de maille qu'il présente avec le ZnO (1,88%).[21]

#### **I.4 Propriétés de l'oxyde de zinc (ZnO):**

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement de nouvelles voies de recherches en optoélectronique suscitent un très vif intérêt pour ce matériau car ses propriétés sont multiples : grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne, haute résistivité, faible absorption d'eau. Il est important de noter que sous sa forme pigmentaire, il diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets.

##### **I.4.1 Propriétés structurales**

sous les conditions usuelles de température et de pression, le ZnO cristallise dans la structure Wurtzite . cette structure est un empilement de doubles couches (Zn et O) compactes selon l'axe [0001] appelé également axe c . Dans cette structure Wurtzite , les paramètres de maille du ZnO sont :

$$a = 0.32495 \text{ nm}$$

$$c = 0.52069 \text{ nm}$$

chaque atome de zinc (en site tétraédrique ) est entouré de quatre atomes d'oxygène et inversement . la coordinance 4 est typique des liaisons covalentes de type  $sp^3$  cependant la liaison O-Zn possède également un caractère fortement ionique en raison de la forte électronégativité de l'atome d'oxygène .

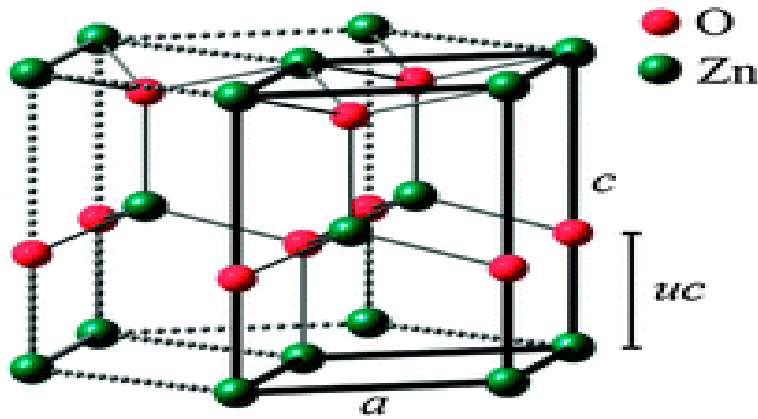


Fig I.1 : structure cristallographique du ZnO (wurzite).

De plus, la structure Wurzite est non centro-symétrique. le ZnO cristallisé sous cette forme a la propriété d'être un matériau polaire suivant son axe  $c$ . La face zinc (Zn) est notée par convention (0001) ou (+ $c$ ) tandis que la face oxygène (O) est notée (000-1) ou (- $c$ ).

Cette structure polaire du ZnO, liée à sa structure wurzite, entraîne l'apparition d'une polarisation macroscopique même en l'absence de déformation. Le ZnO possède ainsi une polarisation non nulle selon l'axe, appelée polarisation spontanée, de valeur  $-0.05 \text{ C.m}^{-2}$ .

A cette polarisation spontanée s'ajoute une polarisation piézoélectrique si le matériau est sous contrainte (ce qui est le cas par exemple dans les structures à puits quantiques)

Il faut également préciser que la présence de ce champ électrique interne est à l'origine d'un effet Stark confiné quantique qui diminue l'efficacité radiative dans Les puis quantiques polaires. Ce champ électrique interne entraîne une séparation spatiale des électrons et des trous. Les recombinaisons sont alors moins probables, et la lumière émise est décalée vers les grandes longueurs d'ondes.

De plus, lorsque l'on clive les cristaux de ZnO de type Wurzite parallèlement au plan basal de la maille hexagonale, deux surfaces structurellement et chimiquement différentes sont donc créées. Cette polarité est responsable d'un comportement spécifique de chacune des faces. Les recuites, le polissage ou les attaque chimiques par exemples n'affectent pas de la même manière les deux faces. Les modes de croissance ou d'épitaxie ou l'incorporation d'impuretés sont également très différents suivant la polarité considérée.

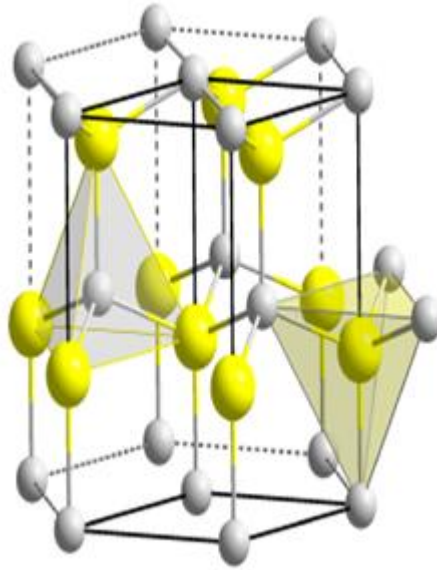
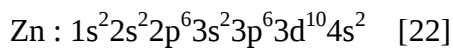
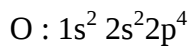


Fig I.2 : Structure Wurzite et site tétraédrique

#### I.4.1.1 Structure électronique de bande :

On rappelle que les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO.

La figure I.2 illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Il existe en réalité six bandes résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc.

La structure électronique de bandes montre que ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point  $\Gamma$ . La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3,3 eV .

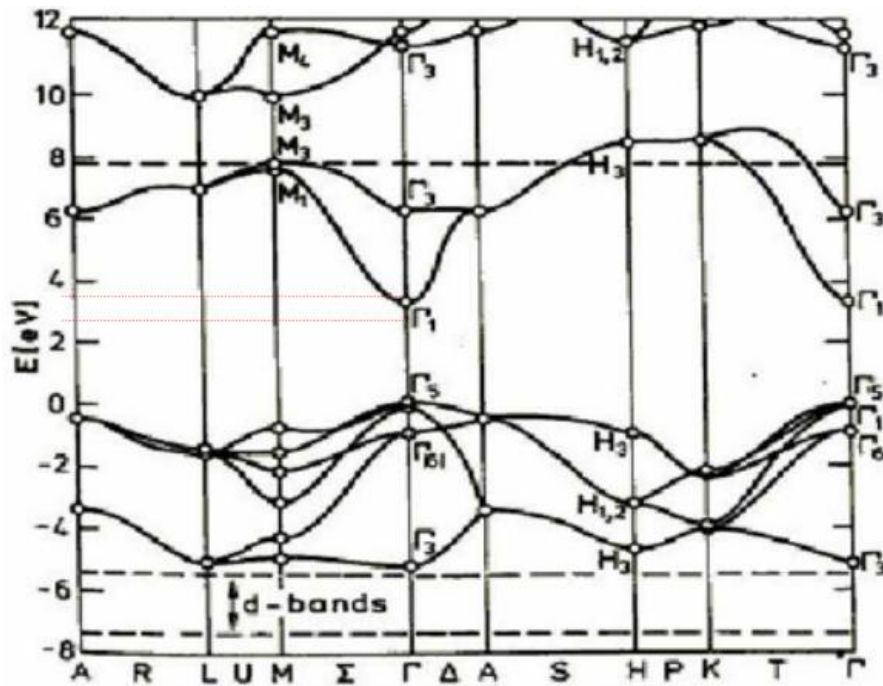


Fig I.3: Structure de bande du ZnO en utilisant le pseudo-potentiel de O6+ (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence)

### I.4.2 Propriétés électriques :

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe AII BVI qui présente un grand exciton énergie 60 meV à température ambiante. Avec une bande interdite d'environ 3,3 eV, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV [23.24]. Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par dopage :

- soit en s'écartant de la stoechiométrie ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons).
- soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ).

En pratique, on obtient uniquement par dopage une semi conductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de  $10^{20}$  atomes/cm<sup>3</sup>), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de  $10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ ).

Une conductivité élevée ( $> 5.10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison.

Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 cm<sup>2</sup>.v/s. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de 200 cm<sup>2</sup>.v/s.

La réaction de formation (stoechiométrie) est la suivante :

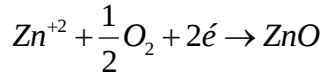


Tableau I.1 : Quelques Propriétés électriques de ZnO

|                                       |                                          |
|---------------------------------------|------------------------------------------|
| Nature de la bande interdite          | Direct                                   |
| Largeur de la bande interdite à 4.2 K | 3.4 eV                                   |
| Largeur de la bande interdite à 300 K | 3.34 eV ± 0.02 (eV)                      |
| Type de conductivité                  | n et (p)                                 |
| Mobilités maximales des électrons     | 200 cm <sup>2</sup> / V.s                |
| Masse effective des électrons         | 0.28 m <sub>0</sub>                      |
| Masse effective des trous             | 0.60 m <sub>0</sub>                      |
| Densités d'état dans BC               | 3.71 . 10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup> |
| Densités d'état dans BV               | 1.16 . 10 <sup>19</sup> cm <sup>-3</sup> |
| Vitesses thermique des électrons      | 2.7 . 10 <sup>7</sup> cm.s <sup>-1</sup> |
| Vitesses thermique des trous          | 1.5 . 10 <sup>7</sup> cm.s <sup>-1</sup> |
| Résistivité maximale                  | 10 <sup>6</sup> Ω.cm                     |
| Résistivité minimale                  | 10 <sup>-1</sup> Ω.cm                    |

### I.4.3 Propriétés optiques et luminescence

Le tableau II.2 indique quelques propriétés optiques de ZnO. Ces dernières sont très sensibles à la présence d'impuretés, les études par photoluminescence ont montré que la présence de Li favorise une émission visible centrale autour de 600 nm, cette émission noté DAP, résulte d'une transition radiative d'un électron situé à un niveau donneur vers le niveau accepteur de Li. La présence des ions de Fe<sup>+3</sup> donne elle aussi naissance à une émission visible centrée autour de 700 nm. D'autre part on note que les propriétés optiques de ZnO sont très sensibles à la présence des centres isoélectroniques tel que Hg par exemple, ces centres jouent le rôle des centres de recombinaison pour les porteurs de charges, dans le cas de Hg l'étude réalisé

par Fons et al a montré la présence d'une bande d'émission situé entre 3.28 et 2.85 eV reliée directement à la présence de Hg dans le spectre de photoluminescence.

Tableau I. 2 : Quelques Propriétés optiques de ZnO

|                                 |                                                         |
|---------------------------------|---------------------------------------------------------|
| Constante d'électrique          | $\varepsilon_{//} = 8.7$<br>$\varepsilon_{\perp} = 7.8$ |
| Coefficient d'absorption        | $10^4 \text{ cm}^{-1}$                                  |
| Indice de réfraction à 560 nm   | 1.8 – 1.9                                               |
| Indice de réfraction à 590 nm   | 2.013 – 2.029                                           |
| Largeur de la bande excitonique | 60 meV                                                  |
| Transmittance                   | > 90%                                                   |

Les traitements thermiques tels que les recuits thermiques ont un effet important sur les propriétés optiques de ZnO, Chen et al a montré que l'absorption optique de ZnO dans la région violette et UV augmente considérablement après un recuit sous air ou sous une atmosphère d'azote et que l'intensité de l'émission verte dépend fortement des conditions d'élaboration et de la température de recuit, cette intensité varie en fonction de la température de recuit selon une loi d'Arrhenius :

$$I = I_0 e^{-E_a / KT_r} \dots\dots\dots (I.1)$$

Avec :  $T_r$  : température de recuit,  $E_a$  : énergie d'activation = 1.035 eV.

D'autre part Guillen et al, ont remarqué que la transparence optique de ZnO dans les régions visibles et proches infrarouge du spectre solaire est une conséquence de son grand gap ( $E_g=3.3\text{eV}$ ), le seuil fondamental d'absorption de ZnO se situant dans l'ultraviolet. La forme du spectre d'absorption intrinsèque peut être observée seulement sur les couches minces à cause de leur grand coefficient d'absorption. Cette étude a montré une montée abrupte du coefficient d'absorption aux environs de  $\lambda = 385\text{nm}$  ( $E_g=3.3\text{eV}$ ).

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2. Par ailleurs sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 [25.26] suivant les auteurs.

L'amélioration de la stoechiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite. L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO. Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence.

#### **I.4.4 Propriétés chimiques et catalytiques :**

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...).

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ )[27.28]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène[29], ou encore l'oxydation des phénols[30]. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre.

#### **I.5. Intérêts des couches minces de ZnO :**

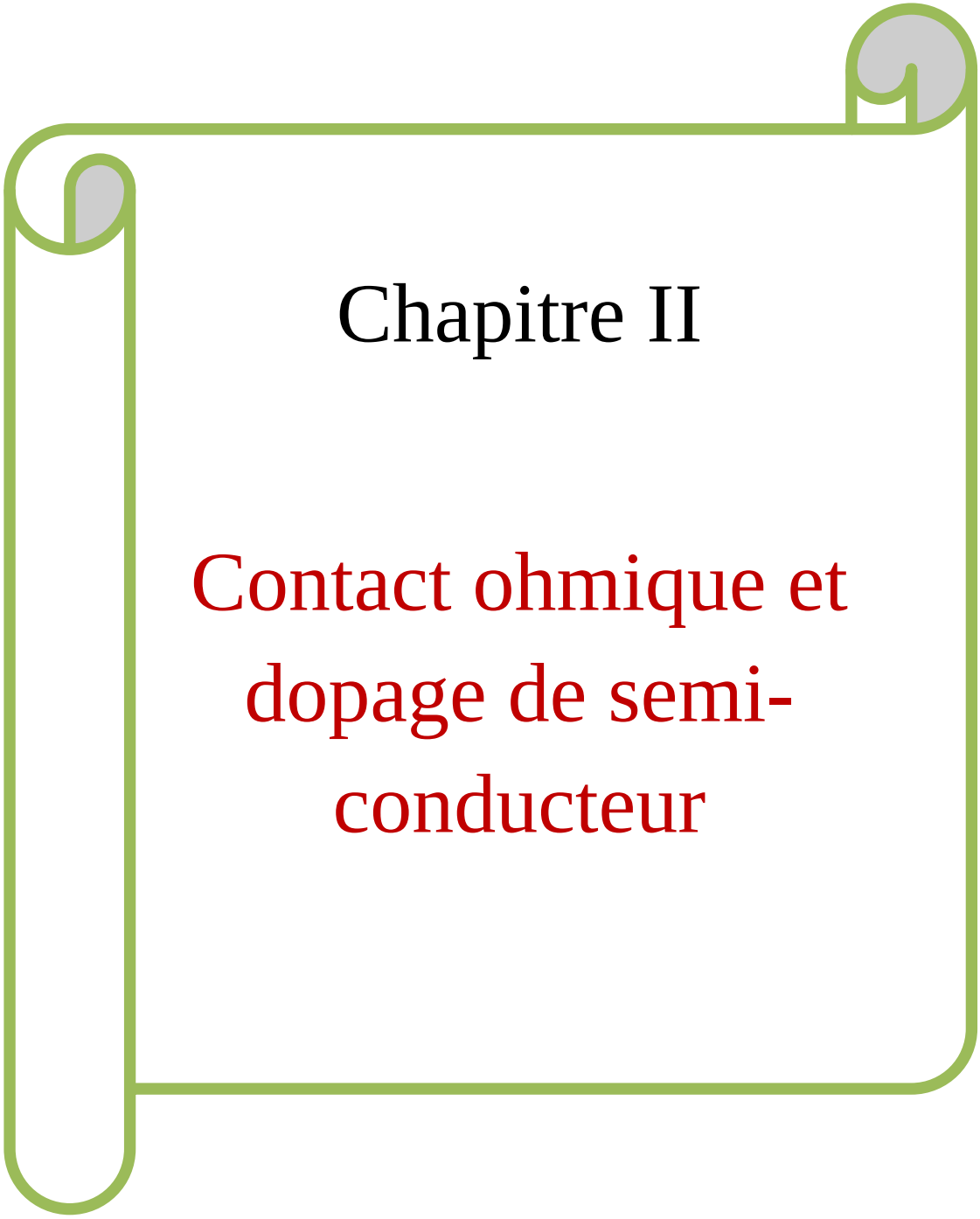
De nos jours, l'utilisation de ZnO sous forme de couches minces est devenue fréquente dans le domaine technologique : Que ce soit en électronique, en optique, en chimie, ou en mécanique. Le ZnO en couche mince occupe désormais une place de choix, dans ce qui suit nous citons quelques-unes de ces principales applications :

- Les films minces de ZnO sont utilisés comme contact électrique transparent pour les cellules solaires en couches minces de silicium amorphe et/ou microcristallin ainsi ils peuvent être utilisés dans les cellules solaires photovoltaïques. De plus, ils sont utilisés dans les varistors et dans les dispositifs électroniques tels que les redresseurs et les filtres.
- Les hétérostructures sont utilisées en optoélectronique pour la fabrication des diodes électroluminescentes (LED) et des diodes laser (LD).
- Ils sont également utilisés en télécommunications dans les résonateurs, (pour les communications radio), et dans les traitements d'images ainsi que dans les dispositifs à onde acoustique de surface.

## Références bibliographiques

- [1] X. Mo, G. Fang, H. Long, H. Huang, S. Li, H. Wang, P. Qin, *Semicond. Sci. Technol.* 28 (2013) 015016
- [2] S.B. Zhang, S.-H. Wei, Y. Yan, *Physica B* 302–303 (2001) 135.
- [3] Tsukazaki, A. et al. Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO. *Nature Mater.* 4, 42–46 (2005).
- [4] Wu, Y. W., Yeh, C. C. & Ting, J. M. Effects of seed layer characteristics on the synthesis of ZnO nanowires, *J. Am. Ceram. Soc.* 92, 2718–2723 (2009).
- [5] V. G. Solovyev, S. G. Romanov, C. M. S. Torres, *J of Appl. Phys.* 94, 1205 (2003).
- [6] M. Joseph, H. Tabata, T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (1999) L1205.
- [7] Myriam Protiere, *Synthèse de Nanocristaux Fluorescents de semi-conducteurs II-VI et III- V. Augmentation de l'échelle de synthèse, L'université de JOSEPH FOURIER.* (2007) .
- [8] S. Chu, M. Olmedo, Z. Yang, J. Y. Kong, and J. L. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 181106 \_2008\_.
- [9] K. K. Kim, H. S. Kim, D. K. Hwang, J. H. Hong, and S. J. Park, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 63 \_2003\_.
- [10] H. Alius et R. Schmidt, *Rev. Sci. Instr.* 61, 1200 (1990).
- [11] H. Katto and Y. Koga, *J. Electrochem. Soc.* 118/B76, 1619-1623 (1971).
- [12] L. Cot, A. Ayral, J. Durand, C. Guizard, N. Hovnanian, A. Julbe, A. Larbot, *Solid State Sciences* 3(2) 313 (2000).
- [13] M. T. Duffy and W. Kern, *RCareviewA25*, 754-770 (1970)
- [14] Kühn H., Zinc White. A Handbook of Their History and Characteristics, vol.1, National Gallery of Art, Washington, 1986, p. 169-186.
- [15] k.iwata ,H. Tampo ,A. Yamada ,P.Fons .K,Matsubara .Ksakurai *Applied surface science* 244(2005) 504-510 .
- [16] intrinsic point defect in oxide zinc : modeling in structural , electronic, thermodynamic and kinetic properties: paul erahart, Darmstadt, 2006
- [17] U,ozugur,Ya.alivov. C .Liu . A .teck . *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 98. 041301(2005) .
- [18] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, vol. 1, Inter Science Publishers, INC. New York

- [19] N. Ho kim, H. Woo kim, Materials Letters, **58** (2004) 938.
- [20] L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., **49** (1927) 765.
- [21] V. M. Goldshmidt, Chem. Ber., **60** (1927) 1263.
- [22] R. D. Shannon, Acta Crystallogr., **A32** (1974) 751.
- [23] J. Jousot-Dubien, Nouveau Traité de Chimie Minérale, vol. V, Masson & Cie. Paris 1962
- [24] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, App. Phys. Lett., **80** (2002) 3518.
- [25] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, J. Phys. D: Appl. Phys., **31** (1998)
- [26] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, **3 48** (1999)165.
- [27] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. Cryst. Res. Technol., **35** (2000) 1193.
- [28] J. M. Davidson, C. H. Lawrie, and K. Soha il. Ind. Eng. Chem. Res., **34** (1995) 2981.
- [29] G. Gordillo, and C. Calderon, Adv. Mat. Sci & Tech., **70** (1997) 2230 .
- [30] T.R. Rubin, J.G.Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevvin, J.A m.Chem., **57** (1953) 2850.



## Chapitre II

### Contact ohmique et dopage de semi- conducteur

## II.1 Introduction

La nature du contact réalisé sur un semi-conducteur, dépend du travail de sortie du métal  $\phi_m$  et de celui du semi-conducteur  $\phi_{sc}$ . Le travail de sortie du métal est une constante intrinsèque au métal, alors que celui du semi-conducteur va dépendre de la position du niveau de Fermi et donc du dopage. On peut exprimer le travail de sortie du semi-conducteur  $\phi_{sc}$  à partir de l'affinité électrique  $\chi_{sc}$  et de la position du niveau de fermi  $E_C-E_F$  : [1]

$$\phi_{sc} = \chi_{sc} + (E_C - E_F) \quad (II.1)$$

Dans le cas d'un semi-conducteur de type n, on considère que le niveau de Fermi est relativement proche de la bande de conduction :

$$\phi_{sc-n} \sim \chi_{sc} \quad (II.2)$$

Par contre, dans le cas d'un semi-conducteur de type p, on considère que le niveau de Fermi se situe près de la bande de valence. Le travail de sortie peut alors s'écrire en fonction du gap  $E_g$  du semi-conducteur :

$$\phi_{sc-p} \sim \chi_{sc} + E_g \quad (II.3)$$

Les électrons présents dans le semi-conducteur de type n possèdent une énergie supérieure à ceux présents dans le métal fig.II.1 Lors de la mise en contact, les électrons du semi-conducteur vont diffuser vers le métal fig.II.2. jusqu'à alignement des niveaux de Fermi fig.II.3. Pour permettre cet alignement, les bandes de conduction et de valence vont alors s'abaisser de  $q\phi_{bi}$ . ce qui permet d'évaluer  $\phi_{bi}$  ou énergie de bande plate par [2] :

$$\phi_{bi} = \frac{q_e \cdot (N_D - N_A) \cdot W^2}{2\epsilon_{sc}} \quad (II.4)$$

Avec :

$N_D$ ; la concentration d'atomes donneurs,  $N_A$  la concentration d'atomes accepteurs

$W$  : la largeur de la zone de déplétion [vide de porteurs et donc isolante] qui apparaît au niveau de l'interface (du côté du semi-conducteur), en raison de la diffusion des électrons du semi-conducteur vers le métal. [3]

En effet, une partie des atomes donneurs (trous) ne seront plus équilibrés électriquement par les électrons qui ont diffusé vers le métal. La quantité d'atomes donneurs ainsi ionisés et

responsables de l'apparition d'une zone de charge d'espace (ZCE) de charges positives, correspond à la quantité d'électrons qui ont diffusé vers le métal lors de l'alignement des niveaux de Fermi [4].

De plus, si l'on considère une densité d'états  $p$  constante dans l'ensemble du semi-conducteur, la distance entre le bas de la bande de conduction et le niveau de Fermi, qui est lié à la densité d'électrons libres  $n$ , devient plus grande au voisinage de l'interface. Comme le niveau de Fermi est horizontal à l'équilibre thermodynamique, il en résulte une courbure de la bande de conduction et de valence vers les hautes énergies. Du côté du métal, toujours au niveau de l'interface, il apparaît une accumulation d'électrons qui ont diffusé depuis le semi-conducteur. [5]

## II.2 Cas : $\phi_m > \phi_{sc}$

### II.2.1 Semi-conducteur de type n

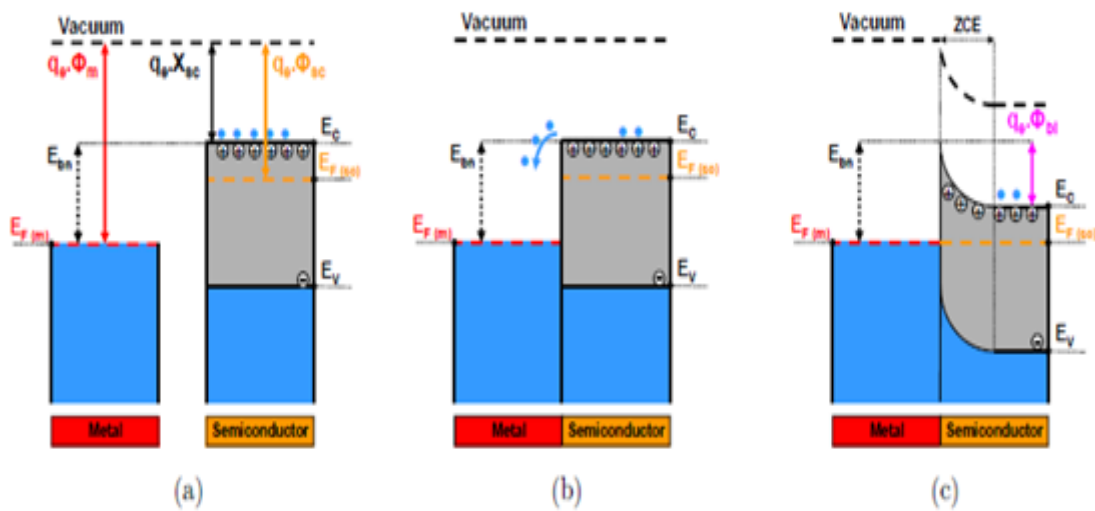


Fig II.1 : Diagramme des bandes d'énergie d'un contact métal –semi-conducteur de type n avec  $\phi_m > \phi_{sc}$  (a) avant contact : (b) passage à l'équilibre thermodynamique, (c) après la mise en contact.

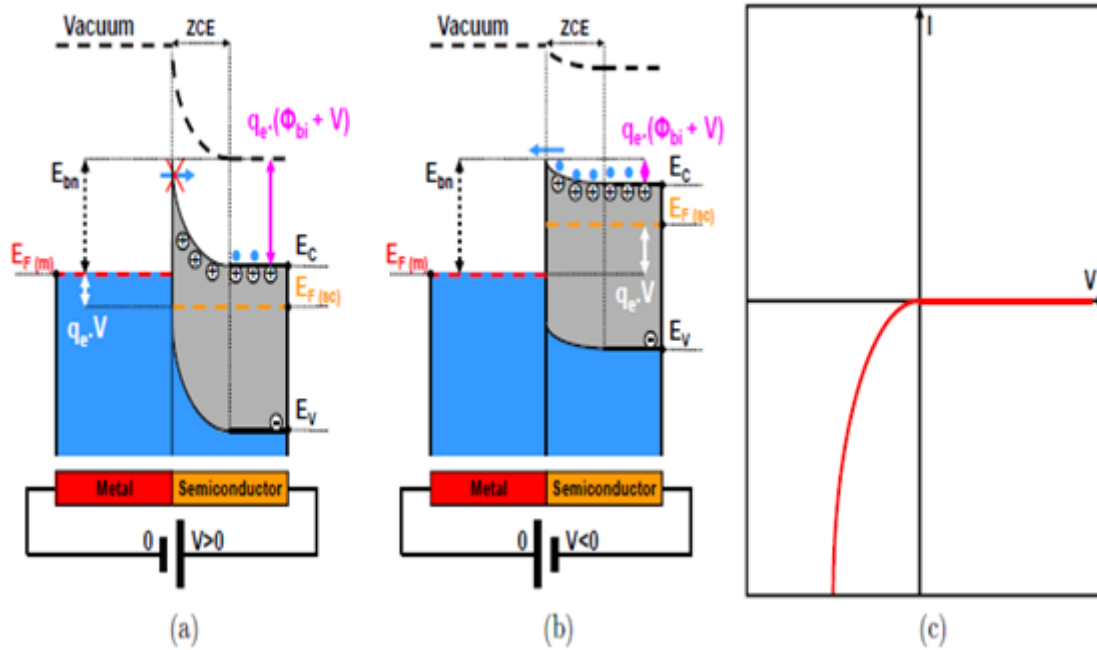


Fig II.2. : Diagramme du bonde d'énergie d'un contact métal –semi-conducteur de type n avec  $\phi_m > \phi_{sc}$  : (a) en polarisation inverse , (b) polarisation directe , (c) caractéristique  $I(V)$  d'un contact Schottky sur un semi-conducteur de type n avec une tention de polarisation appliquée au semi-conducteur.

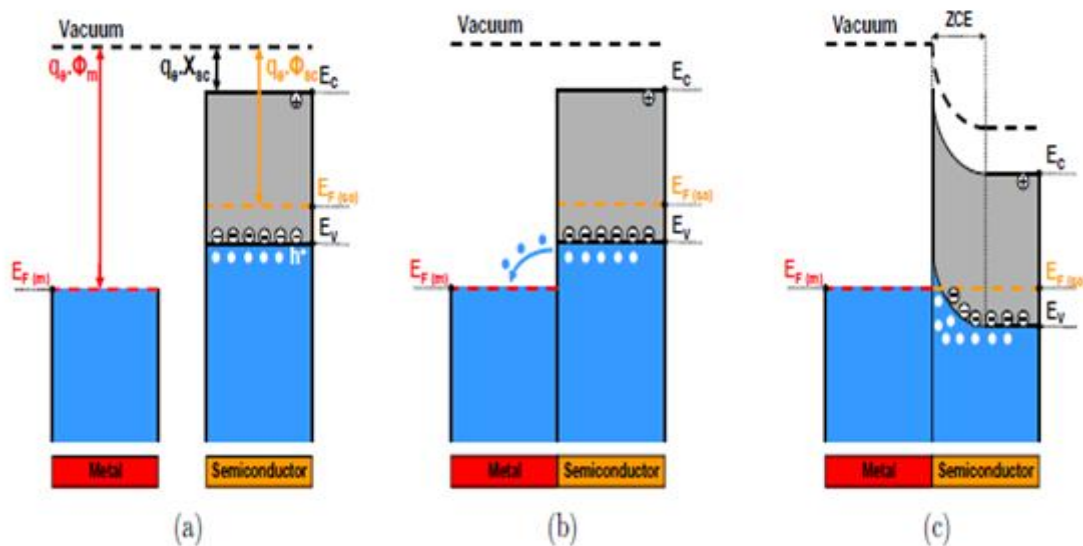


Fig II.3. : Diagramme de bande d'énergie d'un contact métal –semi-conducteur de type n avec  $\phi_m > \phi_{sc}$  : (a) avant contact, (b) passage a l'équilibre thermodynamique, (c) en contact a l'équilibre thermodynamique.

### II.2.2 Semi-conducteur de type p

Tout comme dans le cas précédent, en raison de leur énergie (Fig II.4.), ce sont les électrons du semi-conducteur qui diffusent vers le métal pour permettre aux niveaux de Fermi de s'aligner. A l'interface, la diffusion des électrons va entraîner l'apparition d'une zone de charge d'espace (ZCE) de charge positive dans le semi-conducteur, constituée d'une zone d'accumulation de trous accompagnée d'une accumulation d'électrons du côté du métal pour les mêmes raisons que précédemment, les bandes de valence et conduction de semi-conducteur vont s'abaisser pour permettre l'alignement du niveau de Fermi, et se courber au voisinage de l'interface .[6]

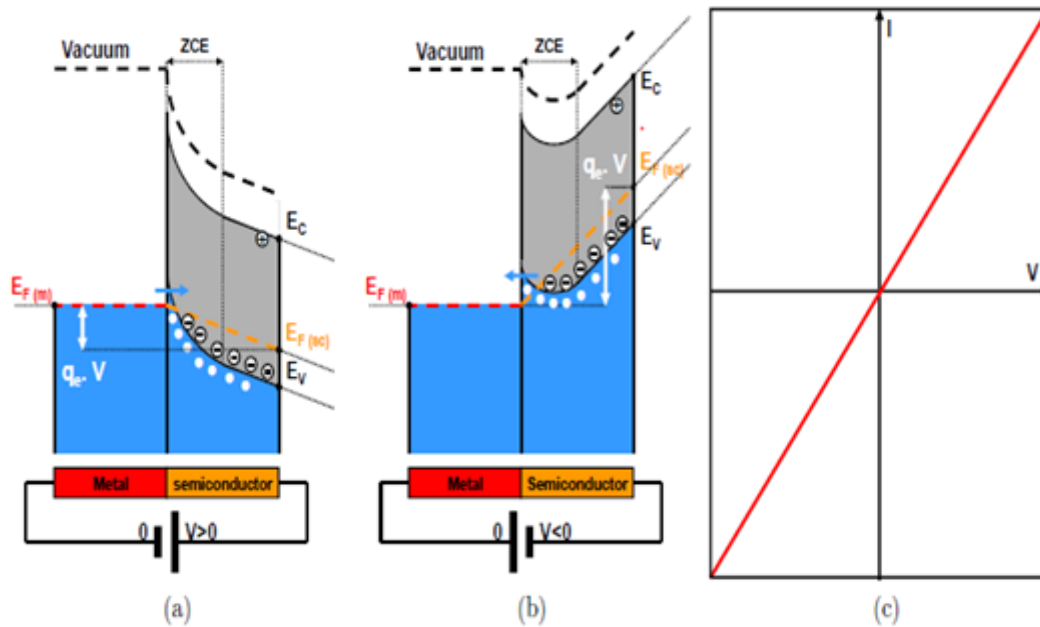


Fig II.4 : Diagramme du bande d'énergie d'un contact métal –semi-conducteur de type p polarisé avec  $\phi_m > \phi_{sc}$  (a) contact polarisé avec une tension positive appliqué sur le semi-conducteur , (b) contact polarisé avec une tension négative appliqué sur le semi-conducteur, (c) caractéristique  $I(V)$  d'un contact ohmique sur un semi-conducteur de type p.

### II.3 Cas : $\phi_m < \phi_{sc}$

#### II.3.1 Semi-conducteur de type n

Dans ce cas, se sont les électrons du métal qui possèdent une énergie supérieure à celle du semi-conducteur (Fig II.5). Les électrons diffusent donc depuis le métal vers le semi-conducteur jusque à l'équilibre thermodynamique caractérisé par l'alignement des niveaux de Fermi du métal et du semi-conducteur.

De manière analogue à la structure précédente, il en résulte la formation d'une zone de charge d'espace constituée d'une zone d'accumulation d'électrons du côté du semi-conducteur, accompagnée d'un déficit d'électrons du côté du métal. L'alignement du niveau de Fermi s'accompagne aussi d'une courbure des bandes d'énergie du semi-conducteur mais cette fois vers les basses énergies.[7]

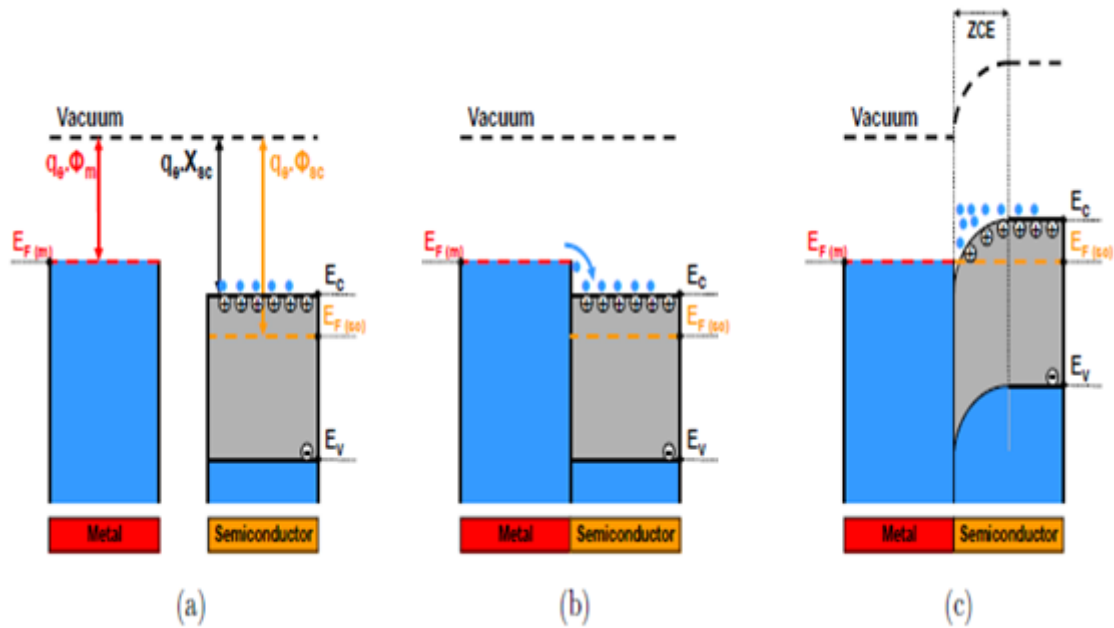


Fig II.5 : Diagramme de bande d'énergie d'un contact métal –semi-conducteur de type n avec  $\phi_m < \phi_{sc}$  : (a) avant contact (b) passage à l'équilibre thermodynamique , (c) en contact à l'équilibre thermodynamique

De par la nature conductrice de la ZCE dans le semi-conducteur , qui est ici aussi une zone d'accumulation de porteurs de charges libres (électrons), le courant va pouvoir circuler librement lors de la mise sous tension de cette structure. Le contact est donc ici aussi ohmique et possède une caractéristique  $I(V)$  linéaire fig II.6 [7]

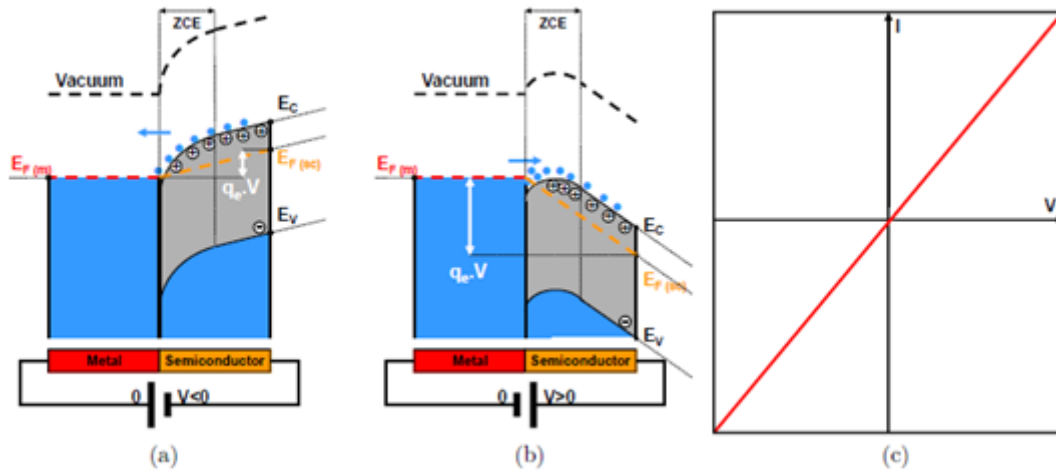


Fig II.6 : Diagramme du bande d'énergie d'un contact métal –semi-conducteur de type n polarisé avec  $\phi_m < \phi_{sc}$  : (a) contact polarisé avec une tension positive appliqué sur le semi-conducteur, (b) contact polarisé avec une tension négative appliqué sur le semi-conducteur, (c) caractéristique  $I(V)$  d'un contact ohmique sur un semi-conducteur de type n .

### II.3.2 Semi-conducteur de type p

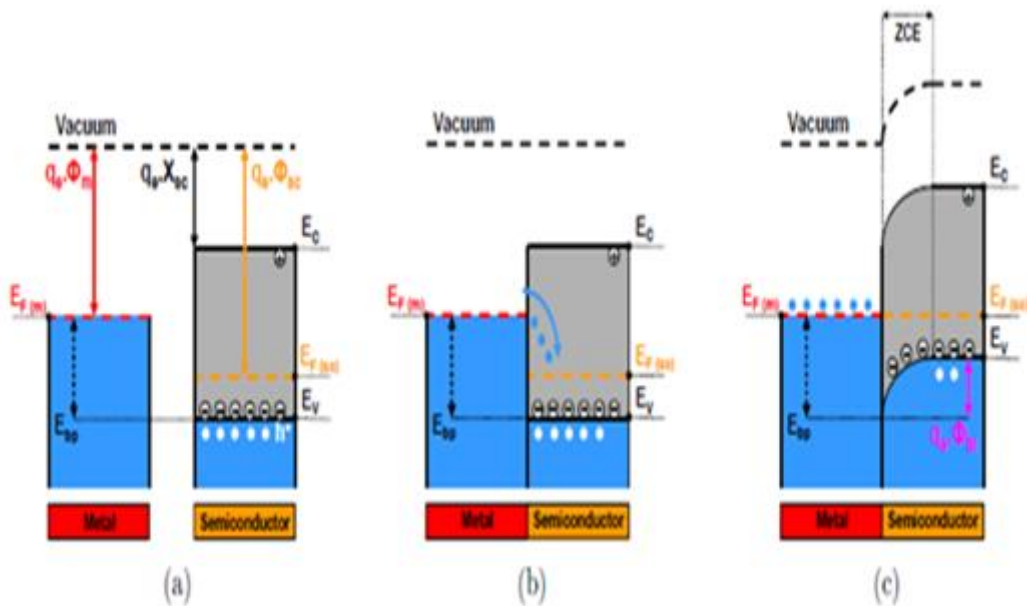


Fig II.7. Diagramme du bande d'énergie d'un contact métal –semi-conducteur de type p avec  $\phi_m < \phi_{sc}$  : (a) avant contact, (b) passage à l'équilibre thermodynamique, (c) en contact à l'équilibre thermodynamique.

En raison de la différence d'énergie des électrons du métal et du semi-conducteur les électrons du métal vont diffuser vers le semi-conducteur jusqu'à un alignement du niveau de Fermi et accompagné d'une courbure des bandes d'énergie du semi-conducteur vers les

basses énergies. Il apparaît alors un déficit d'électrons à l'interface, du côté du métal, et une zone de charge d'espace négative du côté du semi-conducteur. En effet, les électrons provenant du métal vont ioniser les atomes accepteurs (ions négatifs) présents dans le semi-conducteur de type p et entraîner l'apparition d'une zone de déplétion (vide de porteurs) dans le semi-conducteur. Lors de la mise sous tension de cette structure, la tension de polarisation va donc être localisée au niveau de la zone isolante du semi-conducteur ZnO Fig. II.7 [7]

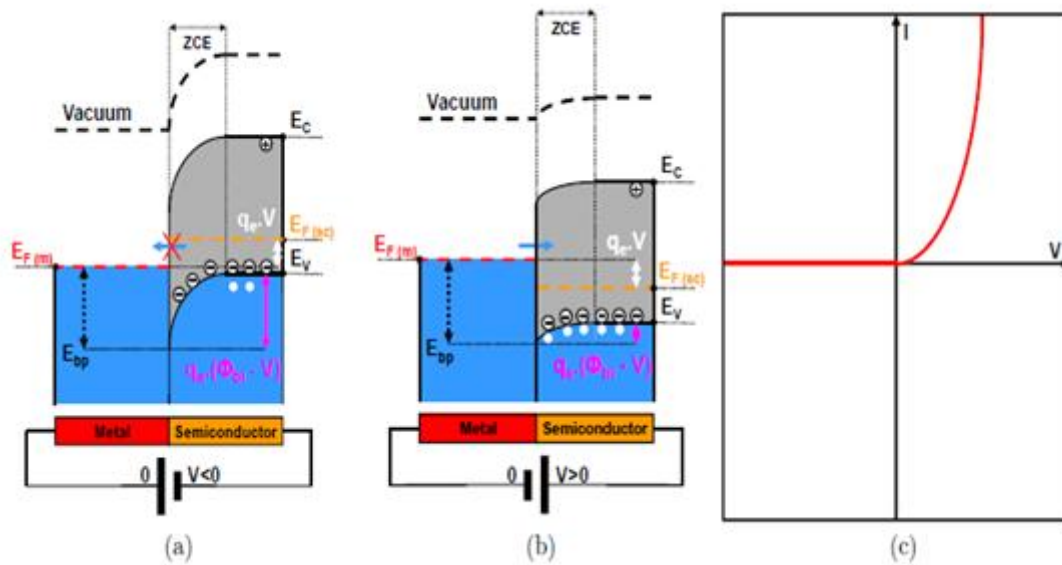


Fig II.8 : Diagramme du bande d'énergie d'un contact métal –semi-conducteur de type n avec  $\phi_m < \phi_{sc}$  : (a) en polarisation inverse, (b) polarisation directe, (c) caractéristique  $I(V)$  d'un contact Schottky sur un semi-conducteur de type p.

## II.4-Discussion des résultats

### II.4.1 Techniques de Réalisation des contacts

#### II.4.1.1 Contacts ohmiques

D'après ce que nous venons de voir, pour réaliser un contact ohmique sur un échantillon de ZnO de type n, il faut choisir un métal dont le travail de sortie  $\phi_m$  est inférieur à l'affinité électronique du semi-conducteur  $\chi_{\text{ZnO}} = 4.5 \text{ eV}$ . Nous avons choisi pour l'ensemble de nos mesures, essentiellement deux métaux qui répondent à ce critère : le titane (Ti) et l'indium (In).

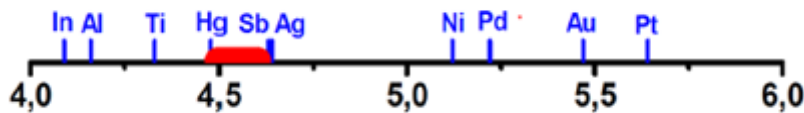
Il faut également préciser que pour des raisons liées à la conductivité des surfaces de ZnO, on doit réaliser de manière systématique un plasma d'oxygène à une puissance d'environ

25 Watt sur l'ensemble des échantillons, avant de réaliser le dépôt des contacts. Dans le cas d'un échantillon de type p, nous avons vu qu'il est nécessaire d'utiliser un métal dont le travail de sortie  $\phi_m$  est supérieur au travail de sortie  $\phi_m$  semi-conducteur. Pour les semi-conducteurs à large bande interdite, cette condition est quasiment impossible à remplir. Cependant, il est possible de contourner cette limitation en utilisant un métal possédant un grand travail de sortie et en sur-dopant la surface du semi-conducteur pour diminuer la zone de charge d'espace sous le contact. Le courant peut alors circuler par effet tunnel au travers de la barrière Schottky et ainsi obtenir une caractéristique  $I(V)$  linéaire [8].

Dans notre cas, il faut utilisé des contacts en nickel (Ni) ou en platine (Pt) pour nos contact ohmique réalisés sur les échantillons de ZnO sur lesquels nous allons effectué nos essais de dopage de type p et que nous verrons dans la chapitre III

Tableau II.1 : travail de sortie des différents métaux

| Métal         | Pt   | Au   | Ni   | Pd   | Ag   | Sb   | Hg   | Ti   | Al   | In   |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $\phi_m$ (eV) | 5.64 | 5.47 | 5.12 | 5.22 | 4.64 | 4.63 | 4.48 | 4.33 | 4.16 | 4.09 |



Dans certains cas , les contacts peuvent être réalisés en géométrie Van der Pauw à l'aide de billes d'indium disposées , à la main, aux 4 coins de l'échantillon . la reprise de contact se fait ensuite à partir d'un fil d'or les appareils de mesure , l'utilisation de ces billes d'indium , présente l'avantage de la simplicité de mise en œuvre . Cependant , la température de fusion de l'indium étant relativement faible ( $\sim 160^{\circ}\text{C}$ ) , son utilisation est incompatible avec la haute température.

## II.5 Dopage de ZnO

Les propriétés des semi-conducteurs sont en grande partie régies par la quantité de porteurs de charge qu'ils contiennent. Ceux-ci peuvent être des électrons ou des trous. Le dopage d'un matériau consiste en l'introduction, dans sa matrice, d'atomes étrangers. Ces derniers se substituent alors à certains atomes initiaux et introduisent davantage d'électrons ou de trous modifiant les propriétés électriques et optiques des semi-conducteurs.

De fait, l'incorporation de telles impuretés influe sur la position du niveau de Fermi ( $E_F$ ), localisé précisément au milieu de la bande interdite dans le cas d'un semi-conducteur intrinsèque. Le niveau de Fermi est un paramètre important car l'état de charge des défauts d'un Semi-conducteur peut changer en fonction de la position de  $E_F$  dans le gap. A basse température, le niveau de Fermi se trouve près de la bande de conduction pour les matériaux dopés avec des impuretés de type donneur peu profondes. Lorsque la température augmente, les porteurs intrinsèques deviennent dominants et  $E_F$  évolue vers le milieu de la bande interdite. [9]

### II.5.1.. Origine du dopage résiduel de type n du ZnO

Le ZnO « as-grown » est un matériau systématiquement de type n, quel que soit le procédé de croissance utilisé. Cette conductivité de type n est dans la littérature à la fois attribuée à des défauts intrinsèques et extrinsèques. Cependant, en fonction des conditions de l'élaboration et des recuits post-croissance, le dopage résiduel des échantillons de ZnO peut être très différent. La conductivité des échantillons est parfois associée à des niveaux d'impuretés peu profonds ou parfois à des niveaux plus profonds. Nous allons voir dans cette section, quels sont les défauts intrinsèques, ou extrinsèques pouvant être à l'origine des ces différents niveaux dans la bande interdite du ZnO. [10]

#### II.5.1.1 Les défauts intrinsèques

Les défauts ponctuels intrinsèques, ou natifs, sont des imperfections du réseau cristallin qui mettent en jeu uniquement les éléments constitutifs de ce réseau. Ces défauts natifs peuvent affecter de manière importante les propriétés électriques ou optiques des semi-conducteurs, comme le dopage, le temps de vie des porteurs ou la luminescence. Ils peuvent être classés en trois catégories : [11]

- Lacunes : Absence d'un atome dans le réseau :  $V_{Zn}$  et  $V_O$ .
- interstitiels : Présence d'un atome hors du réseau :  $Zn_i$  et  $O_i$ .
- Antisites : Permutation entre deux atomes du réseau :  $Zn_O$  et  $O_{Zn}$ .

Dans le cas du ZnO de structure wurtzite, il faut noter qu'il existe deux configurations possibles pour les défauts interstitiels : en site tétraédrique ou octaédrique. Cependant, toujours dans le cas du ZnO, la configuration tétraédrique n'est théoriquement pas stable, ni pour le zinc ni pour l'oxygène, et nous ne considérerons donc ici que la configuration octaédrique des interstitiels. On peut également classer les défauts ponctuels en fonction de

leur type, donneur ou accepteur, qui va dépendre de leur état de charge : les défauts donneurs :  $V_O$ ,  $Zn_O$  et  $Zn_i$  et les défauts accepteurs :  $V_{Zn}$  et  $O_{Zn}$ , et  $O_i$ . [12]

A partir des méthodes de calculs ab-initio, du type premier principe basés sur les lois fondamentales de la physique, on trouve dans la littérature de nombreux travaux théoriques concernant les énergies de formation de ces défauts intrinsèques ainsi sur leurs énergies de transitions telle que mentionné sur fig.II.9 [13]. La majorité de ces calculs sont réalisés en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle [DFT] avec différentes approximations, permettant notamment de corriger le problème récurrent de l'énergie du gap.

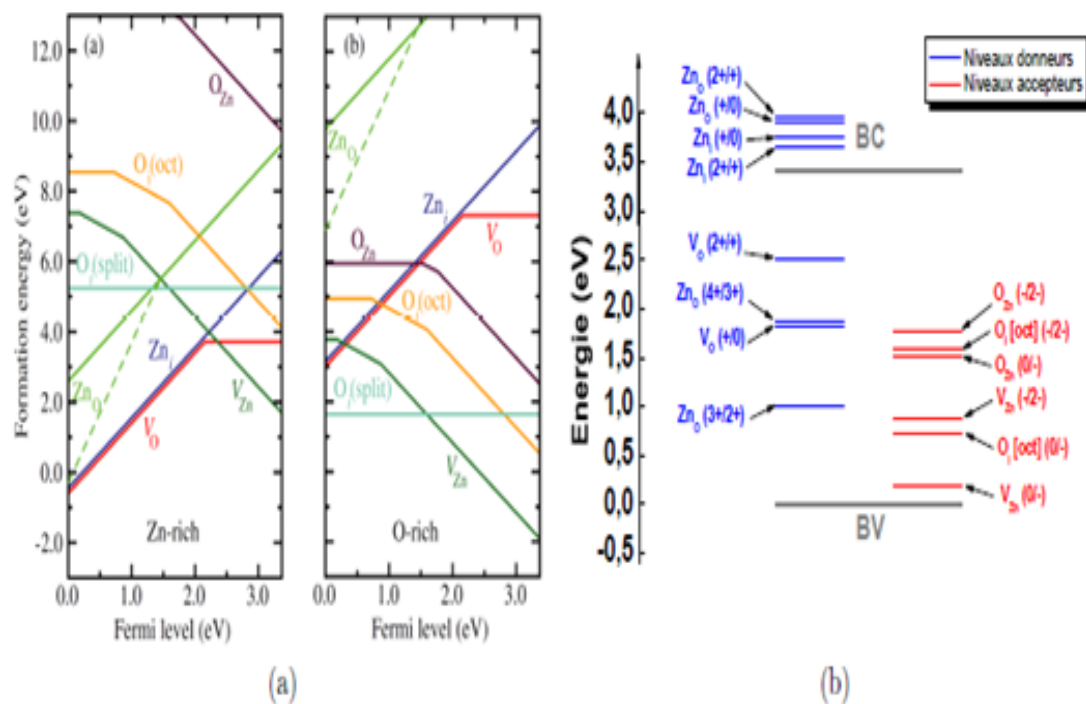


Fig II.9: (a) Energie de formation des défauts intrinsèques dans le ZnO en fonction du niveau de Fermi et l'abondance des éléments constitutifs du réseau cristalline (riche zinc et riche oxygène), (b) énergie de transition des défauts natifs dans le ZnO.

## II.5.2 Dopage de type P

### II.5.2.1 Introduction

Le matériau ZnO montre facilement un dopage de type n, de manière quasi-naturelle. Son dopage de type p est une importante problématique récurrente depuis une quinzaine d'années dans ce matériau. Rappelons que ZnO est un oxyde prometteur pour de futures applications optoélectroniques comme les traceurs biologiques, les diodes laser UV, les lasers ou encore pour optimiser l'efficacité des cellules solaires. Néanmoins, sans dopage de type p reproductible, il est impossible d'envisager ne serait-ce qu'une diode PN, élément basique de tout composant électronique. [14]

Bien que certaines récentes publications annoncent un dopage de type p stable, leur reproductibilité reste un point critique, alors que le nombre de tentatives ne cesse de grossir. Cette difficulté de dopage provient de causes variées, incluant l'influence des défauts cristallins natifs ou la solubilité des espèces dopantes dans le matériau. Nous proposons dans ce chapitre une étude originale du dopage de type p en explorant sa faisabilité dans d'autres structures que la phase wurtzite. [15]

La littérature rapporte déjà la prédiction ou l'observation de nouvelles phases métastables pour ZnO en dehors des phases wurtzite, rocksalt ou zinc-blende. Certaines de ces nouvelles formes s'inspirent de la géométrie de structures-cages déjà connues dans la famille des zéolites. Cette catégorie particulière est très intéressante et nous pouvons citer l'exemple des clathrates de silicium à ce titre. Ces derniers sont des assemblages cristallins d'unités élémentaires de type fullerènes partageant des faces communes. Du fait de leur structure-cage ces matériaux peuvent incorporer de très fortes concentrations de dopants, ce qui est une première justification de notre intérêt concernant ce type de structures pour ZnO. Par ailleurs, les clathrates dopés, principalement connus pour les éléments du groupe IV, attirent énormément. Les structures cages possèdent en effet une faible compressibilité et d'importants modules d'élasticité. Des structures de type cage ont déjà été étudiées dans la littérature.. La sodalite n'a pas encore été synthétisée expérimentalement mais des publications expérimentales et théoriques tendent à montrer que l'unité élémentaire de la sodalite (ZnO) (à savoir : la cage élémentaire et non la maille élémentaire) est stable et énergétiquement favorable. Cette unité nommée  $M_{12}N_{12}$  serait aussi stable dans les nanostructures et la formation de clusters des éléments du groupe III ( $M=Al$  et  $Ga$ ) d'après des travaux théoriques.

### II.5.3 Simulation dopage type "p" par la DFT

La modélisation d'un matériau de l'atome au solide revient à résoudre un problème à N corps en interaction, problème d'une complexité infinie. Pour un simple atome, la résolution directe de l'équation de Schrödinger n'est tout simplement pas possible et de grande approximations sont nécessaires. Des chercheurs ont fournis un effort considérable pour trouver des approximations se recoupant avec les données expérimentales parmi eux Walter Kohn et Pierre Hoedberg qui ont été à l'origine de la théorie densité fonctionnelle (Density Functional Theory) très connues sous abréviation DFT. Elle est apparue dans les années 60 et s'est rapidement avérée être un puissant outil permettant d'obtenir des résultats en bon accord avec les observations expérimentales en un temps de calcul relativement court compte tenu de la complexité du problème. La DFT a déjà fait l'objet de nombreux ouvrages. Les fondements de cette théorie seront rappelés et une ouverture vers une autre méthode, l'approximation GW que nous utiliserons, sera brièvement décrite. [16]

#### II.5.2.1 .1Principe

L'Hamiltonien d'un ensemble d'électrons et de noyaux en interaction est donné par l'équation générale [17] .

$$H = T_e + T_n + E_{\text{ext}} + E_{\text{int}} + E_{\text{II}} \quad (\text{II.5})$$

L'idée originelle de la DFT repose sur la simplification d'un problème à  $3N$  variables vers un système ne dépendant que d'une quantité, la densité électronique  $n\{r\}$ . Walter Kohn et Pierre Hoedberg proposèrent l'utilisation de fonctionnelles de la densité pour déterminer toutes les caractéristiques d'un système donné.  $T_e$  représente ici l'énergie cinétique des électrons,  $E_{\text{ext}}$  désigne l'énergie d'interaction coulombienne entre les électrons et les noyaux,  $E_{\text{int}}$  décrit l'énergie d'interaction coulombienne entre les électrons,  $T_n$  contient l'énergie cinétique des noyaux et enfin  $E_{\text{II}}$  regroupe l'énergie d'interaction coulombienne entre les noyaux. Il est possible de simplifier cette équation rapidement en tenant compte de l'approximation de Born Oppenheimer et de négliger ainsi l'énergie cinétique des noyaux  $T_n$ . Malgré cela, l'équation reste très complexe à cause du terme  $E_{\text{int}}$ , qui dépend effectivement des positions relatives de toutes les paires d'électrons. La DFT et l'approche de Kohn-Sham interviennent à ce niveau précis. Il est possible de définir un opérateur densité correspondant à l'observable du même nom. Celui-ci est défini comme étant :

$$\tilde{n}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (\text{II.6})$$

Cet operateur permet de compter le nombre de particules par intégration dans un volume donné autour de  $\mathbf{r}$ . La densité de particule est donc tout simplement la valeur moyen de cet operateur évalué par :

$$n(\mathbf{r}) = \frac{\langle \psi | \tilde{n}(\mathbf{r}) | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (\text{II.7})$$

ou  $\psi$  est la fonction d'onde à  $N$  particules . Grace à cet operateur, l'équation (II.5) devient ainsi que

$$E = \langle \hat{T} \rangle + \langle \hat{E}_{\text{int}} \rangle + \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + E_{\text{II}} \quad (\text{II.8})$$

Avec  $\hat{T}$  et  $\hat{E}_{\text{int}}$  les opérateurs énergie cinétique et énergie d'interaction. En effet seul  $V_{\text{ext}}$  s'intègre facilement, puisqu'il est donné par le produit du potentiel coulombien des noyaux et la charge d'un électron.  $V_{\text{ext}}$  représente ici le potentiel extérieur au gaz d'électrons. Partant de cet ingrédient de base qu'est l'opérateur densité, deux théorèmes de Hoedberg-Kohn posent le socle de la DFT. Le premier stipule le potentiel extérieur  $V_{\text{ext}}$  (et donc l'énergie) est une unique fonctionnelle de la densité électronique  $n(\mathbf{r})$ . Ceci a une conséquence très importante. La seule connaissance de la densité en chaque point permet de résoudre l'Hamiltonien et d'accéder à toutes les propriétés du système car toutes les grandeurs internes sont des fonctionnelles internes de la densité. Ces théorèmes ne fournissent pas de méthode de résolution de l'équation de Schrödinger mais prouvent il n'est pas nécessaire de connaître les  $3N$  variables d'une fonction d'onde pour accéder aux propriétés d'un système. Le problème se simplifie à cette grandeur scalaire,  $n(\mathbf{r})$  définie en chaque point de l'espace. [18] Dans cette approche le nombre de paramètres est réduit à 3 variables d'espace. L'équation (II.8) devient ainsi :

$$E_{\text{HK}}[n] = T[n] + E_{\text{int}}[n] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{\text{II}} \quad (\text{II.9})$$

$$E_{\text{HK}}[n] = F_{\text{HK}}[n] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{\text{II}} \quad (\text{II.10})$$

Les fonctionnelles décrivant l'énergie cinétique et l'énergie d'interaction entre particules peuvent être regroupées dans la fonctionnelle de Hoedberg-Kohn

Le deuxième théorème d'Hohenberg-Kohn stipule que l'état fondamental du système peut être obtenu de manière variationnelle: la densité qui minimise l'énergie totale est l'exacte densité

du système à l'état fondamental. La minimisation de la fonctionnelle d'énergie est similaire à la résolution de l'équation de Schrödinger. Notons que nous ne connaissons pas à priori la forme de cette fonctionnelle d'énergie. (Gradient conjugué) [19]

Deux dopants sont placés dans deux cages adjacentes du réseau .La DOS des bandes de conduction a été multipliée par 5 pour la visibilité, tout comme la contribution de l'azote et du tellure . La concentration atomique en dopants est d'environ 2% .

La méthode la plus simple pour créer un niveau accepteur dans la bande interdite du ZnO, consiste à substituer le cation  $\text{Zn}^{2+}$  de la colonne II par une impureté de la colonne I, ou à substituer l'anion  $\text{O}^{2-}$  de la colonne VI par une impureté de la colonne V (fig. II.18}. Ainsi, on introduit un atome au sein du réseau cristallin qui possède un électron périphérique en moins par rapport à l'atome auquel il se substitue. Il y a alors une réorganisation locale des électrons de valence et formation d'un trou autour de cette atome « accepteur », qui est capable de recevoir un électron supplémentaire provenant de la bande de valence [20.21.22].

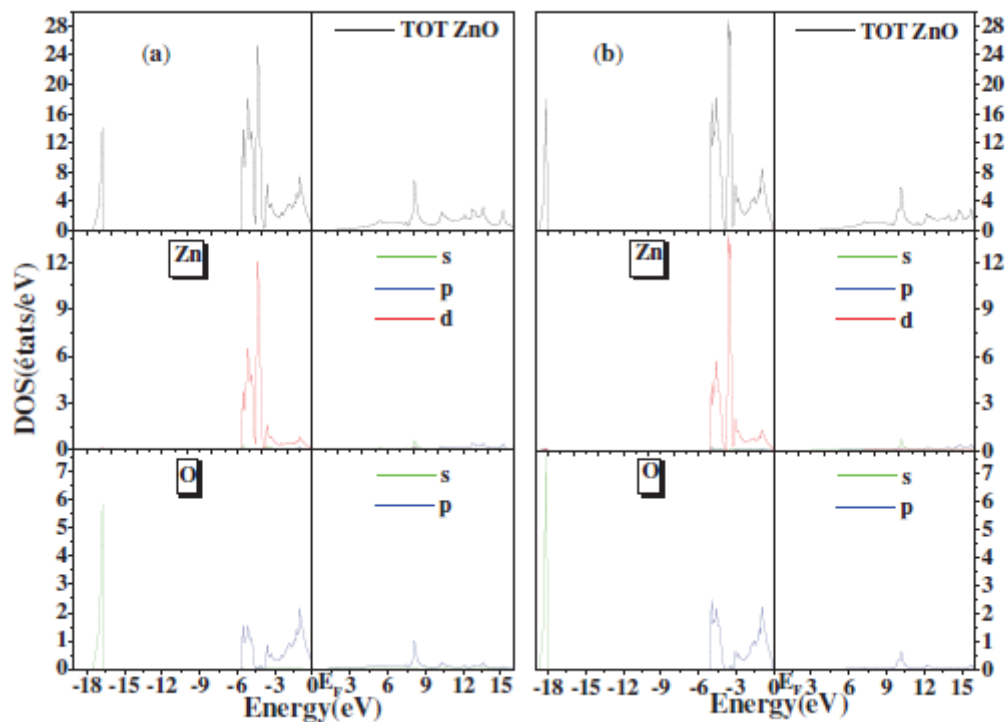


Fig II.10 : (a) et (b) la DOS total et partielle de ZnO calculé par GGA et mBJ

### II.5.2.1 Résultats et discussions.

Le dopant est placé dans une cage du réseau Fig.II.11. La densité d'état (DOS) des bandes de conduction a été agrandie pour la visibilité. La concentration atomique en dopants est d'environ 7%.

L'énergie de cohésion de la phase wurtzite obtenue est de -7,41 eV/ZnO, ce qui est proche des valeurs citées dans la littérature. La valeur expérimentale située plutôt autour de -7,52 eV/ZnO. La géométrie obtenue, illustrée en figure II-12 correspond à une maille hexagonale avec des paramètres  $a$  et  $c$  égaux respectivement  $3,288 \text{ \AA}$  et  $5,309 \text{ \AA}$ , en très bon accord avec les valeurs théoriques et expérimental rapportées par la littérature. La distance Zn-O calculée est égale à  $2,01 \text{ \AA}$  [23]

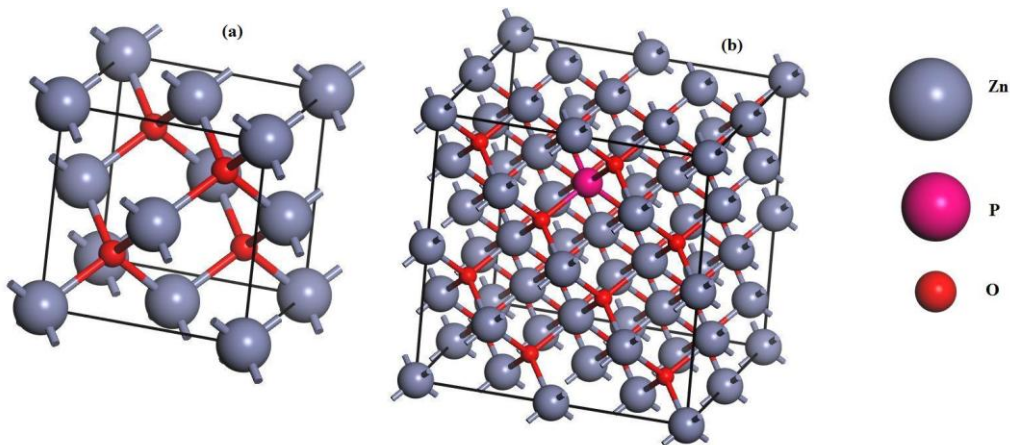


Fig :II.11 : A gauche ,cage élémentaire d'un réseau de ZnO a 1% avec P contenant un seul dopant , phosphore P

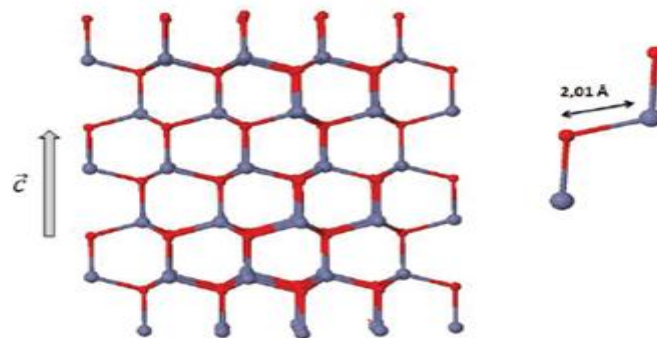


Fig II.12 : ZnO sous phase wurtzite calculée avec VASP en DFT –GGA donnant les dimensions interatomique.

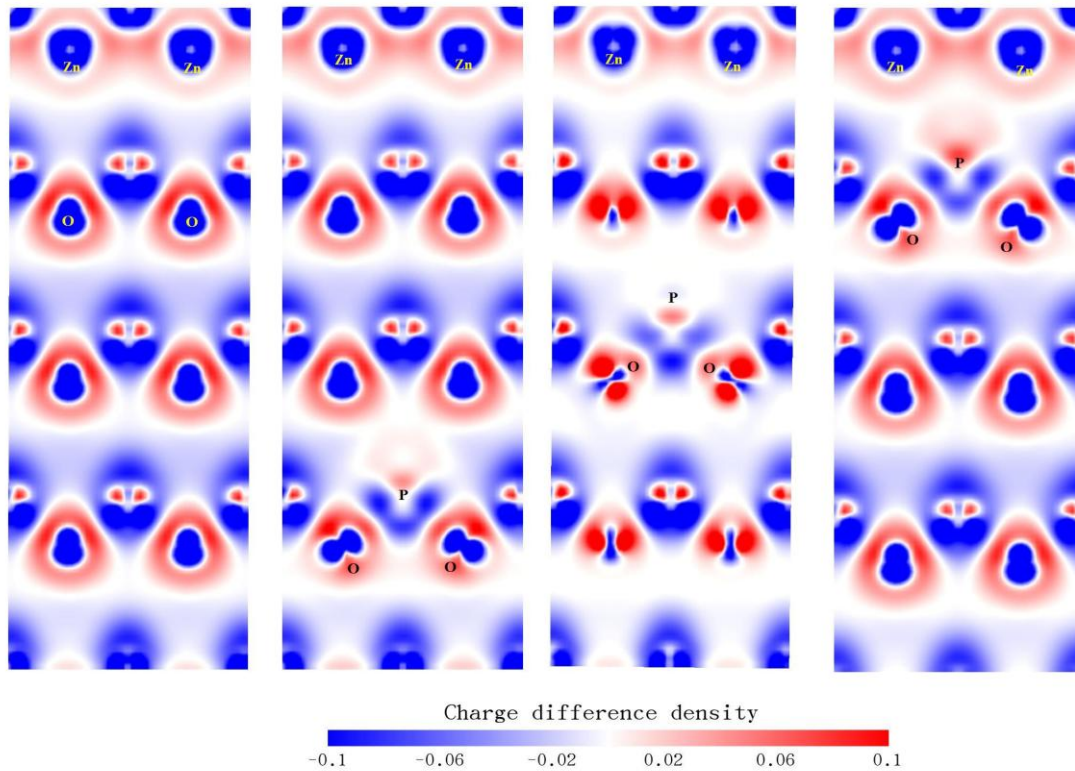


Fig.II-13 ZnO sous phase wurtzite calculée avec VASP en DFT –GGA donnant la distribution de charge différence densité de ZnO dopé par phosphore

Fig.II-14 montre que l'écart de bande directe de ZnO pur est 3,83 eV au point  $\Gamma$ , qui est en accord de la belle plage de valeurs expérimentales. Il est bien connu en physique du solide, la conductivité est inversement proportionnelle à la masse effective des porteurs de charge libre, et la masse effective est inversement proportionnelle à la courbure de la bande d'énergie. La courbure de la bande de conduction pour le ZnO dopé P est légèrement inférieure à celle de ZnO pur. Par rapport au ZnO pur, De plus, la bande interdite du ZnO pur diminue avec le dopant de phosphore, il est par ordre de 0,8 eV, ce qui rend P-ZnO très attrayant pour l'application pur comme la diode laser .

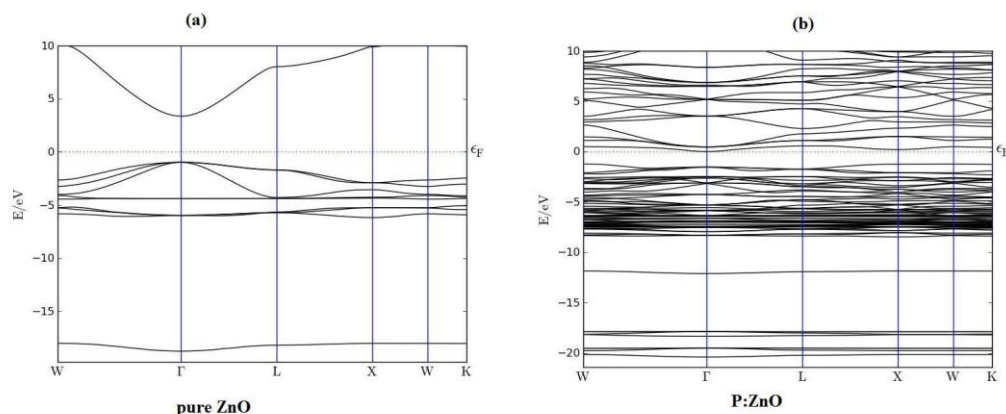


Figure II.14 : structure de bands calculée par mBJ-DFT (a) pure ZnO and (b) ZnO dope au phosphore.

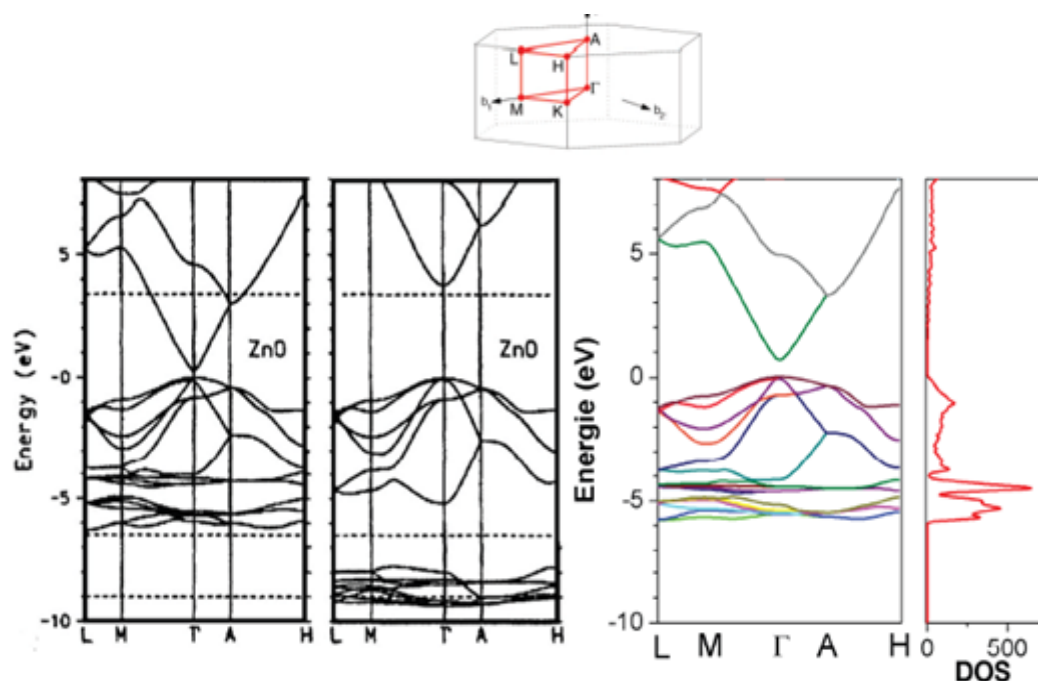


Fig II.15 : structure de bande et DOS électronique de ZnO wurtzite issue de nos calcul (droite) à comparer avec celles issues de la littérature obtenue par DFT-LDA (gauche) et en SIC-pp (milieu), cette dernière est proche de la structure de bande expérimentale.

La structure de bande électronique est bien sûr essentielle pour prédire les propriétés des matériaux. Celle de ZnO a été largement étudiée par des techniques ab initio<sup>18–23</sup>. Mesurée par des techniques telles que l'ARPES<sup>24</sup> (Angle Resolved PhotoElectron Spectroscopy), elle fait apparaître un gap direct en  $\Gamma$  de 3,37 eV à température ambiante particulièrement intéressant pour des applications optoélectroniques dans l'ultra-violet proche. Parallèlement, la DFT utilisée avec une fonctionnelle LDA (Local Density Approximation) est employée

pour sa simplicité pour prédire la structure électronique. Cette approximation conduit cependant à des résultats approximatifs sur le gap de ZnO, qu'elle sous-estime largement. Ainsi la plus petite valeur prédite est de 0,23 eV<sup>23</sup>. Cette déficience chronique de la DFT se traduit concrètement dans le cas de ZnO, par une mauvaise estimation du positionnement et du taux d'occupation des niveaux 3d du Zinc. Notons cependant que cette erreur disparaît avec l'utilisation de pseudo-potentiels plus précis, à savoir les SIC-PP (self interaction corrected pseudopotentials). Ces derniers prennent en compte correctement les électrons 3d comme le montre la figure 1.5. Le gap calculé est alors de 3.7 eV, soit bien plus proche du gap expérimental. Les 6 premières bandes (de 0 à -5 eV) sont données par les états liants  $O_{2p}$ . Le groupement de 10 bandes autour de -9 eV est lui principalement donné par les électrons 3d du Zinc. Enfin, les bandes issues des niveaux  $O_{2s}$ , sont considérées comme niveaux de cœur et situées autour de -20 eV. Les deux premières bandes d'énergie de la bande de conduction, quant à elles, sont fortement localisées sur les atomes de Zinc et possèdent donc un caractère  $Zn_{4s}$ . Les autres bandes, plus haut dans la bande de conduction, décrivent des électrons libres.

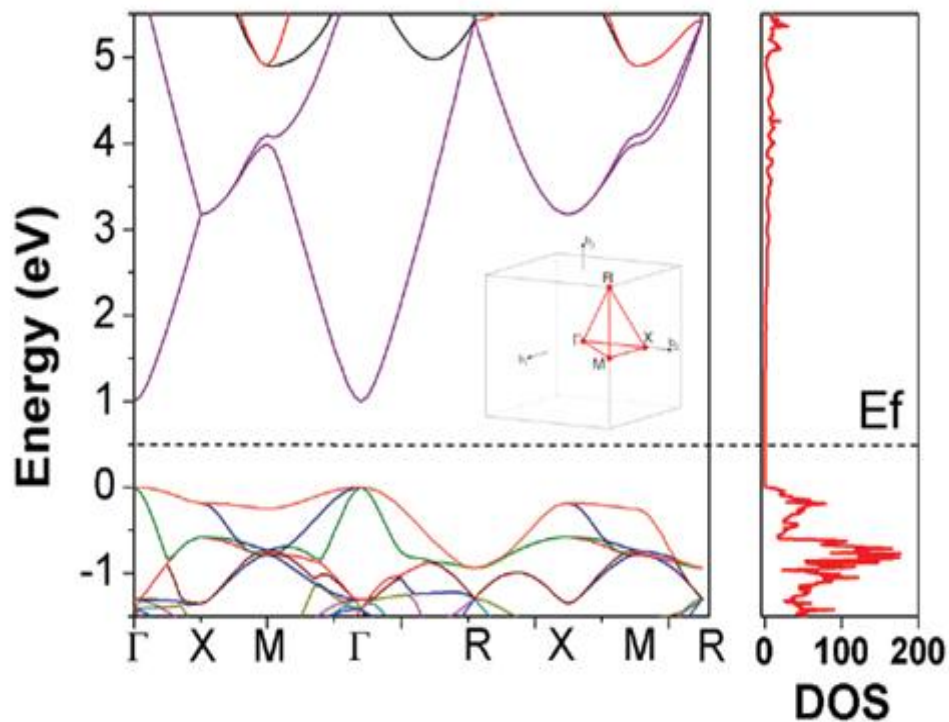


Fig II. 16: structure de bande et DOS électronique de la sodalite . L'énergie 0 eV de référence est prise au sommet de la bande de valence .

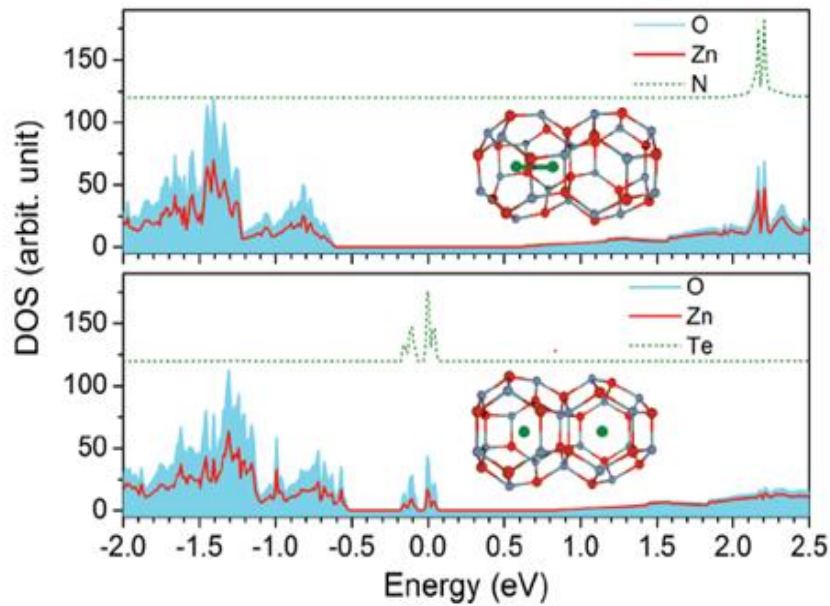


Fig 17 : DOS électronique de ZnO :dopage P .

La DOS est projeté sur les états des constituants .Le niveau de Fermi est placé à 0 eV.

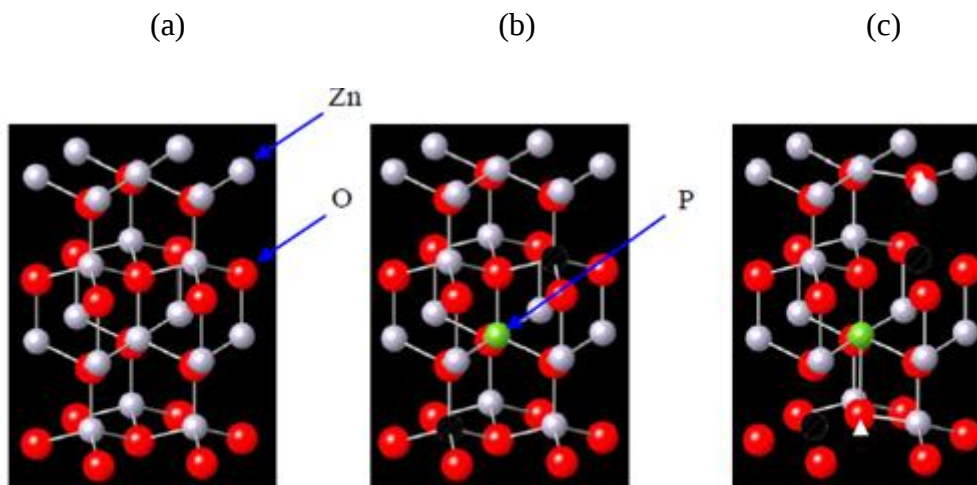


Figure II.18 Illustration de le mécanisme de formation de la{  $P_{Zn}-2V_{Zn}$  }, complexe dans ZnO aide un modèle de la salle et le bâton. En (a) un réseau de ZnO parfaite 4 doubles couches basales représentés. (b) la formation d'un antisite de phosphore est accompagné n »formation deux zinc les postes vacants et (c) un réaménagement des longueurs de liaison autour de la antisite..

## II.6 Technique des dopage

### II.6 .1 La diffusion thermique

Les procédés de diffusion vont dépendre de la nature des sources de dopants. Il existe trois grands types de sources qui permettent de fournir les éléments dopants que l'on doit faire pénétrer dans les substrats. Ces sources sont gazeuses, liquides ou solides.

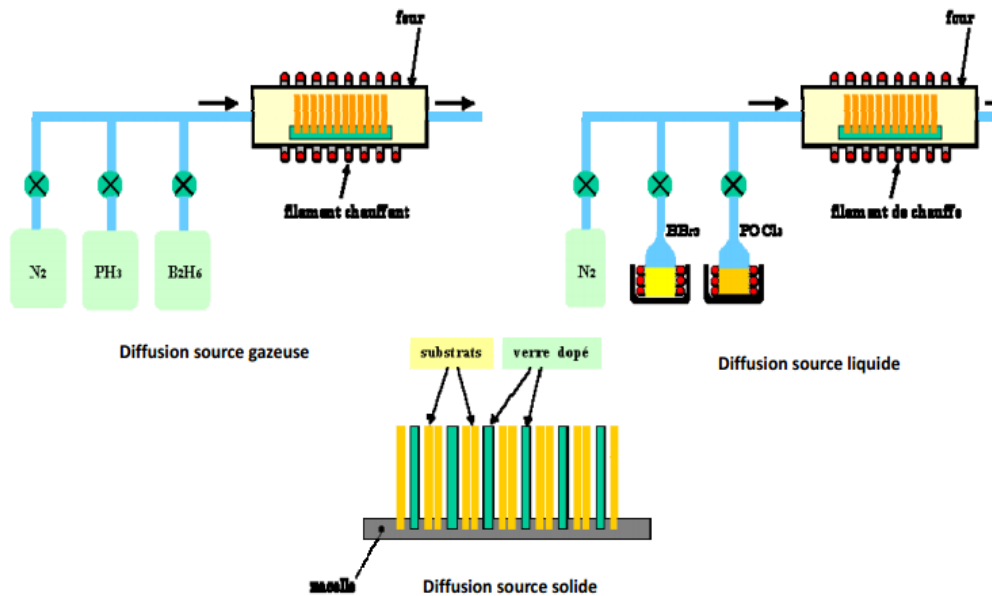


Fig II.19 : technique de diffusion thermique

La diffusion thermique se pratique à plus haute température que l'implantation ionique. Elle reste largement utilisée pour effectuer des dopages profonds {source et drain d'un TMOS, ...} Les atomes diffusent dans le réseau cristallin à partir de la surface et normalement à celle-ci sous l'effet d'un gradient de concentration. La loi de Fick précise que le flux d'atomes de dopants {nombre d'atomes traversant par seconde 1 cm<sup>2</sup> d'une surface normale à la direction de diffusion} est proportionnel au gradient de concentration

$$J = D \frac{dC}{dx} \quad (\text{II.11})$$

Le coefficient de proportionnalité est le coefficient de diffusion,  $D$ , qui varie exponentiellement avec l'inverse de la température selon une loi d'Arrhénius

$$D = D_0 \exp \left( \frac{-\Delta E}{kT} \right) \quad (\text{II.12})$$

$D$  : constante en cm<sup>2</sup>/s et  $\Delta E$  : énergie d'activation (eV)

## II.6 .2 L'implantation ionique

Cette étape se fait donc également après masquage d'une partie de la surface de l'échantillon à traiter par lithographie optique. Cette opération consiste à introduire des atomes ionisés projectiles avec suffisamment d'énergie pour pénétrer dans l'échantillon cible (en général une plaquette}. Cette pénétration ne s'effectue que dans des régions de surface. Cette opération est essentiellement utilisée pour doper le semi-conducteur durant la fabrication des dispositifs {création de zones de source ou de drain d'un transistor MOS, d'une base et d'un émetteur dans un transistor bipolaire, etc...}. Les atomes dopants sont en général : B, F; As, In, etc... Les énergies des atomes ionisés peuvent être dans la gamme 3 keV à 500 keV. En fonction de la nature du matériau implanté, de la nature de l'ion accéléré et de l'énergie d'accélération la profondeur moyenne de pénétration peut aller de 100 Å à 1 mm. En effet, un calcul approximatif montre qu'une centaine d'électronvolts est perdue par couche atomique {environ 2,5 Å}.

Suivant la nature des ions implantés, des profils plus précis peuvent être proposés. Pour le phosphore ou l'arsenic, par exemple, des modèles "double gaussiens" sont utilisés pour lesquels l'écart type est différent avant et après le maximum de concentration. Dans le cas du bore, pour les fortes énergies, le profil s'éloigne fortement de la gaussienne. On peut expliquer simplement cet écart par le fait que l'ion bore, de très petite dimension, peut être rétrodiffusé dans le cristal.

### II.6 .2.1 Interaction rayonnement-matière

L'interaction rayonnement –matière est devenu un moyen incontournable pour la compréhension du comportement des matériaux semi conducteurs. Un bombardement par un faisceau d'ions sur un échantillon placé dans l'ultra vide, enlève les impureté adsorbées .

L'énergie d'interaction entre les ions incidents et la matrice du matériau bombardé est exprimée en fonction de la profondeur  $z$  atteinte par les ions à l'intérieur du matériau cible par :

$$E(z) = K \left[ E_0 - \frac{z}{\cos \theta_{in}} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{in} \right] - \frac{z}{\cos \theta_{out}} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{out} \quad (II-13)$$

Où  $K$  est le facteur cinématique. Ce facteur cinématique dépend des masses  $m_1$  et  $m_2$

$z$  : la profondeur de pénétration de l'ion.

$\theta_{in}$  : l'angle d'incidence du faisceau d'ions.

$\theta_{out}$  : l'angle de sortie des ions .

$\frac{dE}{dx}$  : Pouvoir d'arrêt.

Quand une particule de masse  $m_1$  du faisceau d'ions incident se déplaçant à une vitesse  $v$  rentre en collision avec une particule stationnaire de masse  $m_2$  dans le matériel cible, une énergie est transférée de la particule en mouvement à celle à l'état stationnaire. Après la collision, les atomes ont respectivement des vitesses  $v_1$  et  $v_2$ . Ce phénomène peut être décrit par un facteur cinématique  $K$  qui est défini comme étant le rapport de l'énergie du projectile après la collision  $E_1$  à l'énergie du même projectile avant la collision  $E_0$ . Son expression peut être déduite de la conservation de l'énergie et de la conservation de la quantité de mouvement.

$$\text{On a : } \frac{1}{2} m_1 v^2 = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 \quad (\text{II-14})$$

$$0 = m_1 v_1 \sin \theta - m_2 v_2 \sin \phi$$

Après élimination de  $\phi$  et  $v_2$  et en considérant que  $m_1 \ll m_2$  nous aurons :

$$K_{M_2} = \frac{E_1}{E_0} = \left[ \frac{(m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}} + m_1 \cos \theta}{m_2 + m_1} \right]^2 \quad (\text{II-15})$$

### II.6.2.2 Pouvoir d'arrêt

Dans l'expression II-13,  $dE/dx$  est le pouvoir d'arrêt évalué à l'énergie de l'ion le long du trajet d'incidence. C'est aussi l'énergie perdue par l'ion par unité de longueur. Il y a deux pouvoirs d'arrêt, un pour les électrons et un autre pour le noyau. fig.III-1

$$\left( \frac{dE}{dx} \right)_e = \frac{4\pi Z_1^2 e^4 N}{m_e v^2} Z_2 \ln \left( \frac{2m_e v^2}{I} \right) \quad (\text{II-16})$$

Dans cette formule  $I$  est l'énergie d'excitation moyenne des électrons dans la cible.  $I$  est proportionnelle à  $Z_2$ . A basse énergie le pouvoir d'arrêt des électrons peut s'écrire :

$$\left( \frac{dE}{dx} \right)_n = Z_1^{1/6} 8\pi e^2 N a_0 Z_1 Z_2 \left( Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3} \right)^{-3/2} \cdot v/v_0 \quad (\text{II-17})$$

Où  $v = Z_1^{2/3} e^2 / h$  et  $v_0 = e^2 / h$  ;  $Z_1$  et  $Z_2$  sont respectivement les nombres atomiques de l'ion incident et celui de la cible.  $N$  est le nombre d'ions incidents,  $e$  est la charge élémentaire.

Du fait que le temps d'interaction ion atome est petit comparé à la période de vibration phononique dans un solide, il est généralement adéquat d'utiliser le modèle d'une collision élastique binaire pour décrire la collision entre un ion et une surface. Cette méthode permet de considérer l'interaction comme une classique conservation de quantité de mouvement entre deux sphères dures semblables à des balles de billard. Cependant pour l'analyse de la surface bombardée par les ions il faut tenir compte des forces qui interagissent entre les ions incidents et les atomes cibles. Quand une charge nucléaire primaire  $Z_1 e$  approche une surface constituée d'atomes de charges  $Z_2 e$ , une force répulsive due à un potentiel coulombien s'introduit.

$$S = -dE/dx = S_n + S_e \quad (\text{II-18})$$

$S_n$  : l'énergie perdue lors des chocs nucléaires ou élastiques.

$S_e$  : l'énergie perdue lors des chocs électroniques ou inélastiques.

L'unité du pouvoir d'arrêt est exprimé en (eV/Å)

C'est en se basant sur ces résultats que Ziegler et ses collaborateurs ont mis à jour les algorithmes correspondant aux programmes Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM) et Transport and Range of Ions in Matter (TRIM). Ces programmes sont très utiles aux chercheurs pour la détermination du nombre de vacances créées par ion à l'intérieur d'un matériau ou alors la profondeur atteinte par les ions de bombardement au cœur de ces matériaux. Il est aussi à l'origine du calcul du pouvoir d'arrêt permettant de tracer les courbes de "sputter yield".

SRIM serait une solution de l'équation de Schrödinger utilisant le potentiel de perturbation.

TRIM est basé sur les collisions de type coulombiennes. Tous les atomes sont considérés statistiquement comme des boules de billard, l'interaction électrons - électrons est négligée. Dans l'élaboration de son algorithme Ziegler et al. ont utilisé le principe de la conservation de

l'énergie cinétique et le principe de la conservation de la quantité de mouvement.

La figure II-20 présente le paramètre  $R_p$  dénommé " range projectile", il représente la profondeur atteinte par l'ion avant de s'arrêter. Sa valeur est directement tirée de la courbe en cloche donnée par SRIM ou TRIM. Elle sera utilisée pour la détermination de la profondeur moyenne à la quelle s'enfonce l'ion bombardant le matériau.

### II.6.2.3 Section efficace

On définit le flux d'ions  $I$  se trouvant dans l'angle solide  $\Omega$  par la relation :

$$I = N Q \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad (\text{II-19})$$

Avec  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  la section efficace de l'atome donnée l'expression:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \varepsilon \left[ \frac{z_1 z_2 e^2}{4E \sin^2(\theta/2)} \right]^2 \quad (\text{II-20})$$

$N$  : le nombre d'atomes contribuant à la diffusion pour un flux incident  $Q$ .

$\varepsilon$  est un paramètre lié au masses atomiques de l'ion et du matériau.

La détermination des sections efficaces différentielles permet d'obtenir des informations sur le nombre d'atomes déplacés en dehors de leur position initiale (atomes de recul). Pour que ce déplacement soit effectif, on considère qu'il n'y ait pas de recombinaisons. L'énergie transférée à l'atome doit être supérieure à une valeur minimale permettant de l'extraire de son site malgré son environnement. Elle est appelée énergie de déplacement. Elle dépend bien entendu de la nature du matériau. Les atomes déplacés créent des défauts constitués de couples lacunes –interstitiels qui correspondent aux défauts de Frenkel. Si l'ion transfère une énergie suffisante aux atomes, ces derniers vont à leur tour interagir avec les atomes qui les entourent pour entraîner une cascade de déplacements (ou de collisions). Si cette cascade se produit près de la surface, un ou plusieurs atomes peuvent franchir la surface et passer dans le vide. Il y a donc apparition de phénomène de pulvérisation.

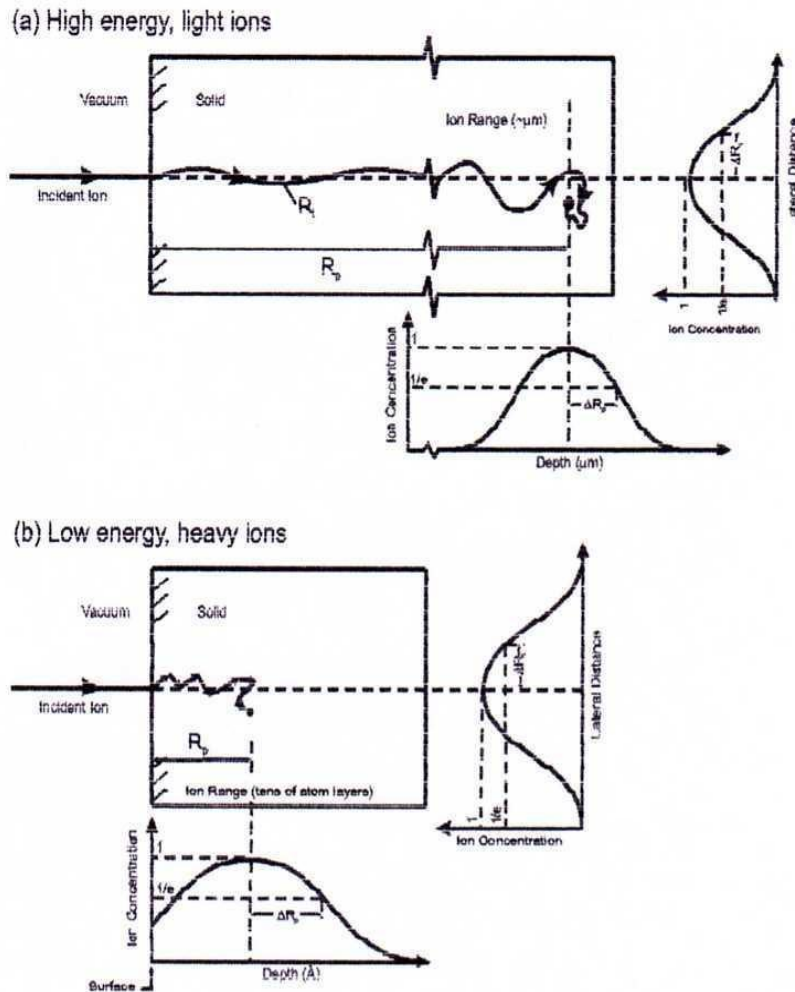


Figure II.20 : Illustration du parcours  $R$  de l'ion, le projectile range  $R_p$  et la largeur moyenne  $\Delta R_p$  Pour : (a) haute énergie ou ions légers et (b) basse énergie ou ions lourds

#### II.6 .2.4 Intérêt de cette technique :

Elle permet un contrôle précis de la quantité totale d'atomes implantés {dose d'implantation} et du profil de concentration du dopant. Cette précision permet en particulier l'ajustement de la valeur du gain en courant d'un transistor bipolaire ou l'ajustement de la tension de seuil d'un transistor MOS (choix de la nature d'un transistor - à enrichissement ou à appauvrissement). Notons que ce procédé s'effectue sous vide et donc en atmosphère sèche.

### II.6.2.3.5 Inconvénients :

Le bombardement d'un monocristal par des atomes crée des dommages dans la structure cristalline implantée. Il y a donc nécessité de restituer la cristallinité du matériau ; ceci est réalisé par un recuit thermique. Ce recuit thermique permet aussi une redistribution des atomes dopants et donc une modification du profil de dopage par phénomène de diffusion.

Notons que ce recuit peut aussi permettre l'activation du dopant implanté (passage en site substitutionnel).

## II-7. Résultats et discussion

Les résultats numériques présentés ci-dessous visent à étudier l'interaction faisceau d'ions avec les surfaces semi-conductrices. Le code utilisé a été développé par Ziegler et al . C'est une simulation dénommée TRIM (Transport and Range of Ion in Matter) et SRIM (Stopping and range of Ions in Matter) pour caractériser l'interaction des ions avec des cibles échantillons en gaz ou en solides. Dans notre étude le bombardement des ions du phosphore P tombe sur la cible ZnO selon une incidence normale au plan de la surface du matériau avec la possibilité de former des postes vacants sur la zone irradiée des composés II-VI comme ZnO. Concernant l'effet de l'ion phosphore P, nous pouvons d'affirmer la formation de nanostructures sur la surface du matériau bombardé mais aussi et surtout un nouveau arrangement des atomes d'un nouveau matériau contenant dans sa matrice le phosphore P comme dopant.

Fig. II.21 donne la courbe TRIM: (le nombre de postes vacants en fonction de la profondeur) ou les ions P ont pénétré dans la matrice du matériau en atteignant une profondeur moyenne de 200 à 250 Å. Cette opération est appelée implantation ionique ou dopage. La couche formée constitue ce qui communément nommée dans une structure laser à semi-conducteur la Jonction ZnO dopé p. qui formera avec la jonction ZnO dopé n le laser à semi-conducteur. La notation n et p représentent respectivement les électrons et les trous.

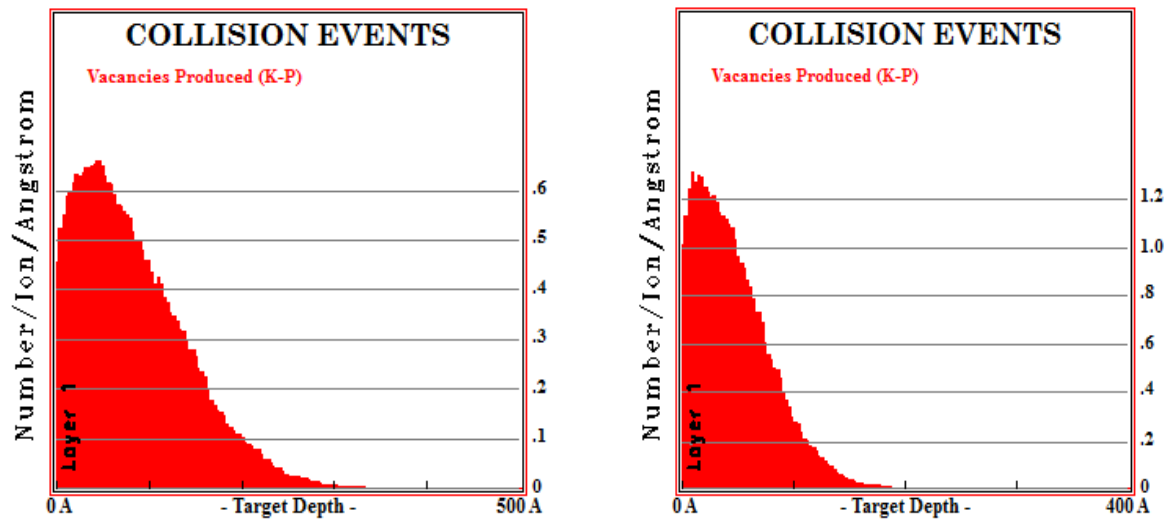


Fig II.21 : l'implantations du phosphore à différent d'énergie du ZnO

Les implications de transport d'ions à travers l'utilisation du programme de simulation TRIM sont l'implantation ionique du phosphore ou tout autre dopant mais il faut savoir aussi que des modifications dans les propriétés optiques du matériau ZnO via une perte d'énergie par collision avec les noyaux (puissance de freinage des noyaux) et les collisions inélastiques avec les électrons (Puissance de freinage des électrons) ont été évalués.

La figure II.22 donne les résultats calculés par le logiciel TRIM (Transport et Plage d'ions dans la matière).

La profondeur atteinte par les ions du phosphore dans le matériau de ZnO est estimée par le range projectile  $R_p = 400$  nm. Pour la valeur de 250 keV, on peut constater que la perte d'énergie électronique prédomine l'énergie de noyaux et l'inverse est vrai pour quelques keV.

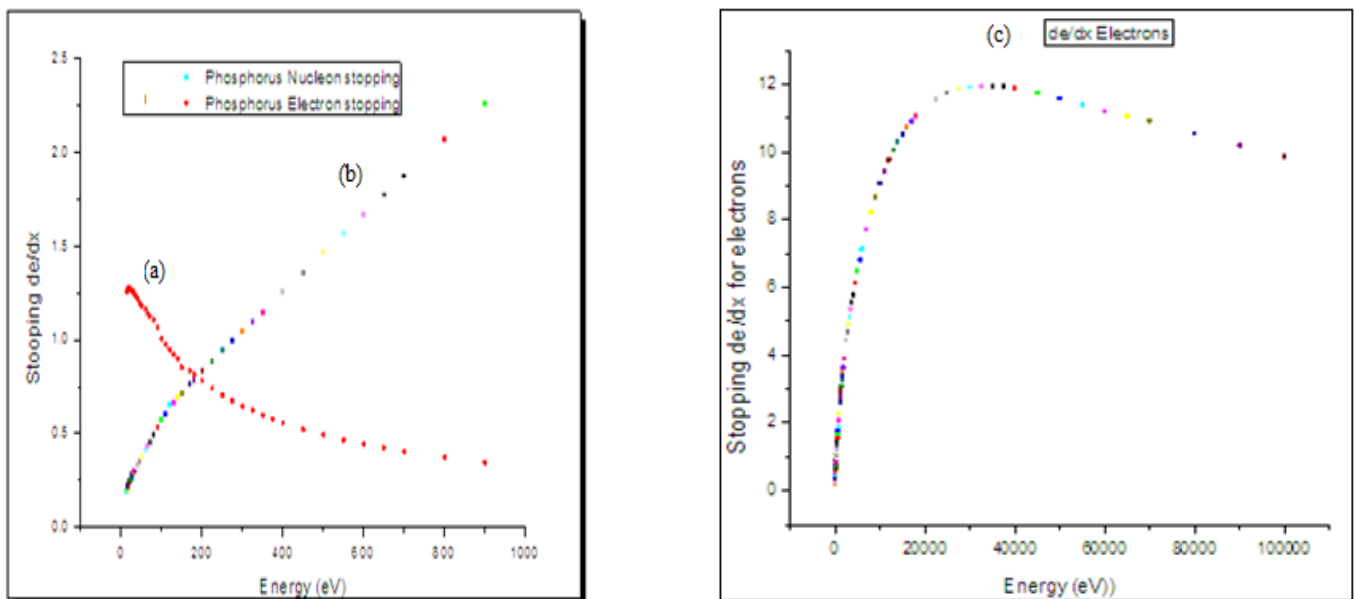


Fig. II.22 : Pouvoir d'arrêt électronique (a) et nucléaire (b) et (c) en fonction de l'énergie cinétique de l'ion Phosphore dans la matrice cristalline de ZnO.

## Référence

- [1] R.T.Tung, Mater. Sci. Eng.235 (2001) 1
- [2] S.M.Sze , Physique of semiconductor devices, 2nd ed., John Wiley & Sons , New York, 1981
- [3] C. Berthod, Thèse de doctorat, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, 1998
- [4]
- [5] A.M.Cowley and S.M.Sze, J. App. Phys., Vol. 36, p. 3212, (1965).
- [6] Henry Mathieu, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, 5<sup>e</sup> édition, Dunod, 2004
- [7] Z. pang, Thèse de doctorat, Université McMaster, 1997.
- [8] W. Schottky and E. Spenke, Wiss, Verrof, Simmens Werke, Vol. 18, Ed. 67, (1932).
- [9] Y.F. Chen, D. Bagnall, T. Yao, Mater. Sci. Eng. B 75 (2000) 190.
- [10] A. Otsuka, K. Funabiki, N. Sugiyama, T. Yoshida, Dye sensiti-zation of ZnO byunsymmetrical squaraine dyes suppressing aggregation, Chemistry Letters 35(2006) 666–667.
- [11] D. Jezequel, J. Guenot, N. Jouini, F. Fievet, Micrometer zinc oxide particles:Elaboration in polyol medium and morphological characteristics, Journal ofMaterials Research 10 (1995) 77–83.
- [12] Q.F. Zhang, T.P. Chou, B. Russo, S.A. Jenekhe, G.Z. Cao, Polydisperse Aggregatesof ZnO nanocrystallites: A Method for Energy-Conversion-Efficiency Enhance-ment in Dye-Sensitized Solar Cells, Advanced Functional Materials 18 (2008)1654–1660 .
- [13] Janotti A, Van de Walle CG. Native point defects in ZnO. Phys Rev B 2007;76:165202.
- [14] Y. J. Zeng, Z. Z. Ye, W. Z. Xu, D. Y. Li, J. G. Lu, L. P. Zhu, and B. H. Zhao, Appl. Phys. Lett. 88, 062107 \_2006\_.
- [15] L. J. Mandalapu, F. X. Xiu, Z. Yang, D. T. Zhao, and J. L. Liu, Appl. Phys. Lett. **88**, 112108 \_2006\_.
- [16] E. Schrödinger, « An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules »,Phys. Rev., vol. 28, n° 6, 1926, p. 1049-1070 (DOI 10.1103/PhysRev.28.1049)
- [17] M. Born et R. Oppenheimer, Ann. Phys. (Leipzig) 84 (1927) 457.
- [18] N. W. Ashcroft et N.D. Mermin, Solid State Physics, Ed. Holt-Saunders, Japan (1981).

- [19] D. K. Hwang, H. S. Kim, J. H. Lim, J. Y. Oh, K. K. Kim, D. C. Look, and Y. S. Park, Appl. Phys. Lett. 86, 151917 \_2005\_.
- [20]. S. C. Yu, I. L. Spain and E. F. Skelton, *Solid State Commun.* 25, 49 (1978).
- [21]. Z. Liang, R. Gao, J. L. Lan, O. Wiranwetchayan, Q. Zhang, C. Li and G. Cao, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 117, 34 (2013).
- [22] M. Liu, R. Chen, G. Adamo, K. F. MacDonald, E. J. Sie, T. C. Sum, N. I. Zheludev, H. Sun and H. J. Fan, *Nanophotonics* 2(2), 153 (2013).
- [23] Yamamoto T, Katayama-Yoshida H. Unipolarity of ZnO with a wide-band gap and its solution using codoping method. *J Cryst Growth* 2000;214/215:552.

# Chapitre III

Propriétés du matériaux



### III.1 Introduction

La principale grandeur qui caractérise l'oxyde de zinc est sa large bande d'énergie interdite qui limite la création des porteurs intrinsèques  $n_i$  thermiquement activés. L'oxyde de zinc est un matériau de choix pour une application dans les dispositifs optoélectroniques tels que des cellules solaires et les diodes lasers. Cependant ZnO présente des limites dans l'application dans le cas des dispositifs optiques car son gap n'est pas assez large. Ceci justifie le dopage de ZnO par l'élément Mg pour l'obtention de l'alliage ternaire  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ . Ce nouveau matériau qui présente une plus large bande interdite que ZnO a reçu une grande attention en raison de ses applications potentielles dans les dispositifs optoélectroniques en ultraviolet [1,2]. Ces nouvelles couches minces  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  ont émergé comme l'un des composés importants des semi-conducteurs en raison de la forte énergie de liaison et de la bande interdite qui varie entre 3.37eV et 6.7eV. Cet écart est fonction de la teneur d'ajout de Mg de 0.0 jusqu'à 1.0. Ces caractéristiques intéressantes lui permettent d'être particulièrement attractifs pour des applications, dans les dispositifs qui opèrent dans le domaine bleu-vert. Beaucoup d'autres avantages font de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  un excellent candidat pour la génération avenir des diodes à émission en lumière UV, contact ohmique transparent pour les cellules solaires, des capteurs ainsi que des dispositifs fonctionnant à haute température et dans des environnements délicats. Selon la théorie de Schmidt-Grund [3], la teneur en Mg dans  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  est avantageuse dans le cas des émetteurs de lumière excitonique [4]. De plus, les applications de la couche de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  sur une couche de chalcopyrite peut améliorer l'efficacité globale en diminuant la perte de l'absorption [5,6]. La couche de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  peut aussi être utilisée dans les puits quantiques multiples ZnO/ZnMgO [7]. L'étape cruciale dans l'ingénierie de réalisation de ces couches minces est de pouvoir créer des couches de barrière et de puits quantiques par le biais de dispositifs de structures hétérogènes.

Le ternaire  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  réalisé par alliage de MgO avec ZnO, est un semi-conducteur à grand gap, qui varie de 3.37 eV (pour ZnO) à 6.4 eV (pour MgO) en fonction de la composition  $x$  en Mg. Ce qui fait de lui un matériau très intéressant pour la réalisation d'une barrière dans les structures à puits quantiques ZnO/  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  avec un faible désaccord de maille.

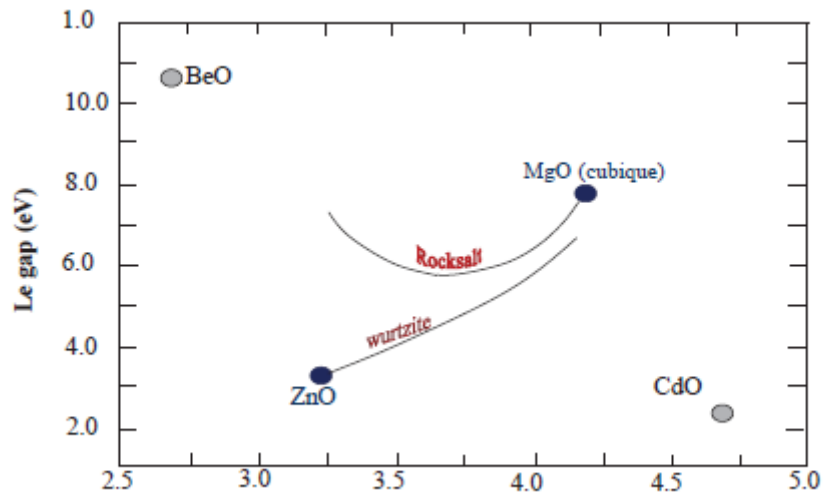


Fig III.1 : gap d'énergie des Composés ZnO et MgO en fonction des paramètres de maille

### III .1.1. Propriétés structurales du composé MgO

L'oxyde de magnésium est un solide minéral blanc, très abondant sur terre. Il se cristallise dans la structure Rocksalt de type B1 dans les conditions normales qui est la structure la plus stable fig.III-1. Avec un groupe d'espace  $F_{m3m}$  [8]. Il a comme paramètre de maille  $a=4.216\text{\AA}$  [8]. Il est constitué de deux réseaux cubiques à faces centrées interpénétrés, décalés d'un quart de la diagonale. Formé d'atomes d'oxygènes et de magnésiums [9], tels que chaque atome de magnésium est entouré de six atomes d'oxygène et vice versa, en coordination octaédrique.

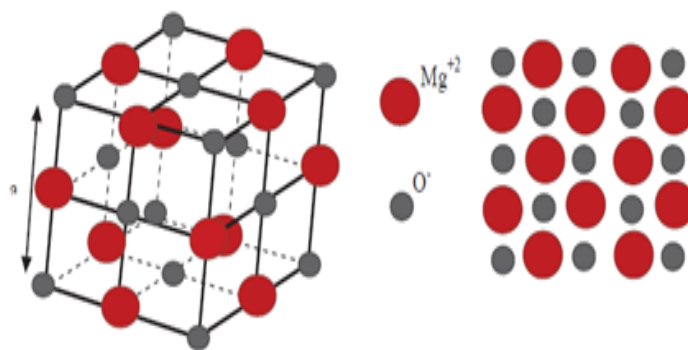


Fig III.2 : structure de Rocksalt de MgO

### III.1.2. Evolution des propriétés $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ avec la concentration x en Mg

#### III.1.2.1 Gap d'énergie

La variation de gap dans les ternaires  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  en fonction de la composition x est donnée par l'interpolation linéaire de Végard : [10.11].

$$E_g(\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}) = (1-x) E_g(\text{ZnO}) + x E_g(\text{MgO}) - bx(1-x) \quad (\text{III.1})$$

Avec b : est le paramètre de bowling qui est du à l'effet de désordre crée par les anions et les cations . est la différence d'électronégativité entre les deux binaires ZnO et MgO .

$$E_g(\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}) = 3.37 + 2.51x \quad (\text{III.2})$$

nous constatant que le gap augmente avec la composition en x tel qu'il est montré dans la fig III.3.

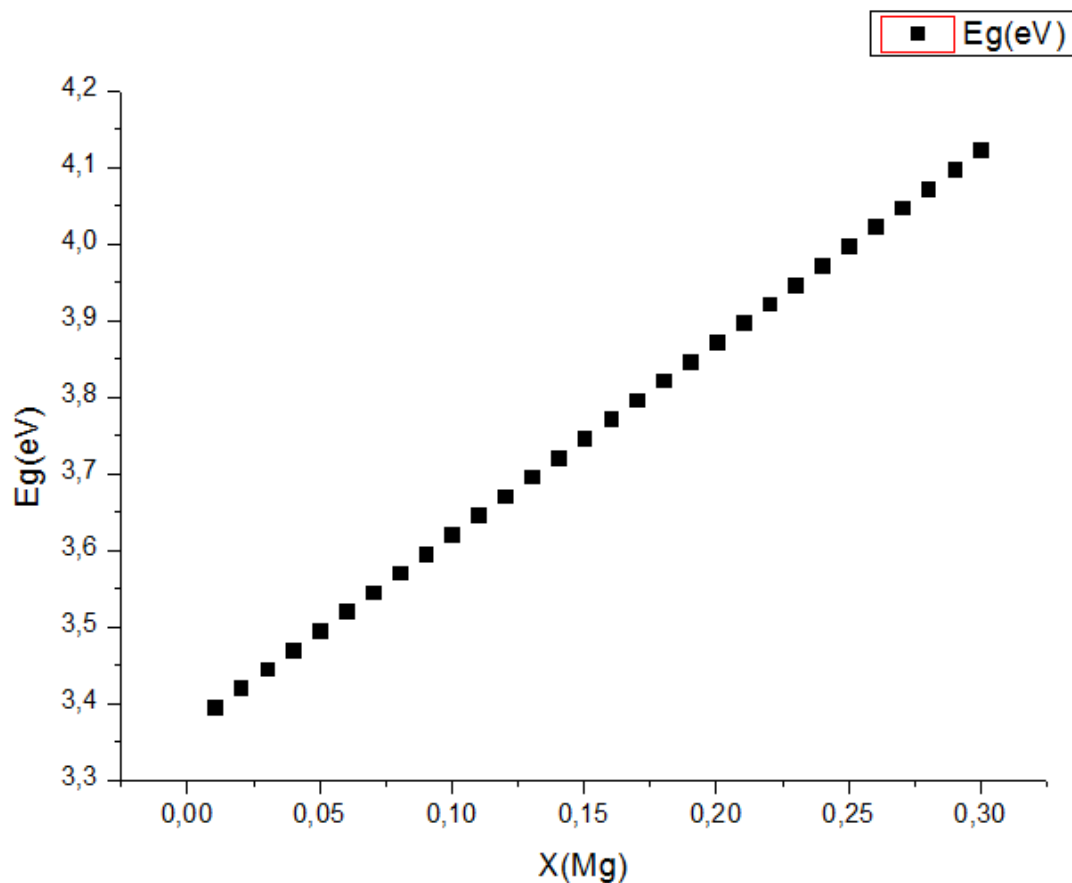


Fig III.3: variation du gap en fonction de la composition x de Mg

### III.1.2.2 Paramètres de maille

Les paramètres de maille de l'alliage  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  varient aussi en fonction de la composition de x en Mg selon l'approximation linéaire de Végard suivante : [12].

$$a = 0.3250 + 0.0050 x \quad (\text{III.4})$$

$$c = 0.5204 - 0.017 x \quad (\text{III.5})$$

on remarque que le paramètre a augmente avec la composition en x, et le paramètre c diminue avec la même composition x en magnésium dans la matrice de ZnO (fig.III-4).

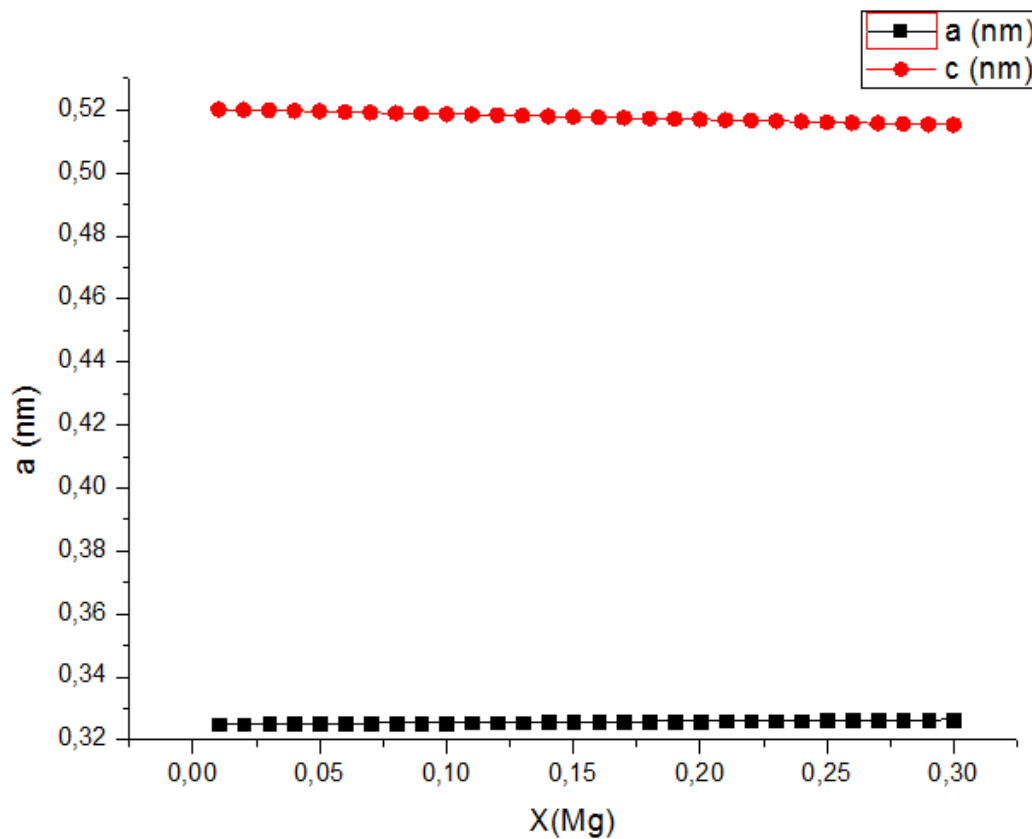


Fig III.4: variation des paramètres de maille en fonction de la composition x en Mg

### III.1.2.3. Affinité électronique

L'affinité électrique de l'alliage ternaire  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  varie linéairement en fonction de la composition en x, suivant la loi de végard donnée par l'équation : [12].

$$e_\chi = (1-x) e_\chi(\text{ZnO}) + x e_\chi(\text{MgO}) \quad (\text{III.6})$$

$$\text{avec : } e_\chi = 4.5 - 3.65x \quad (\text{III.7})$$

cette variation est montrée sur la figure III .5

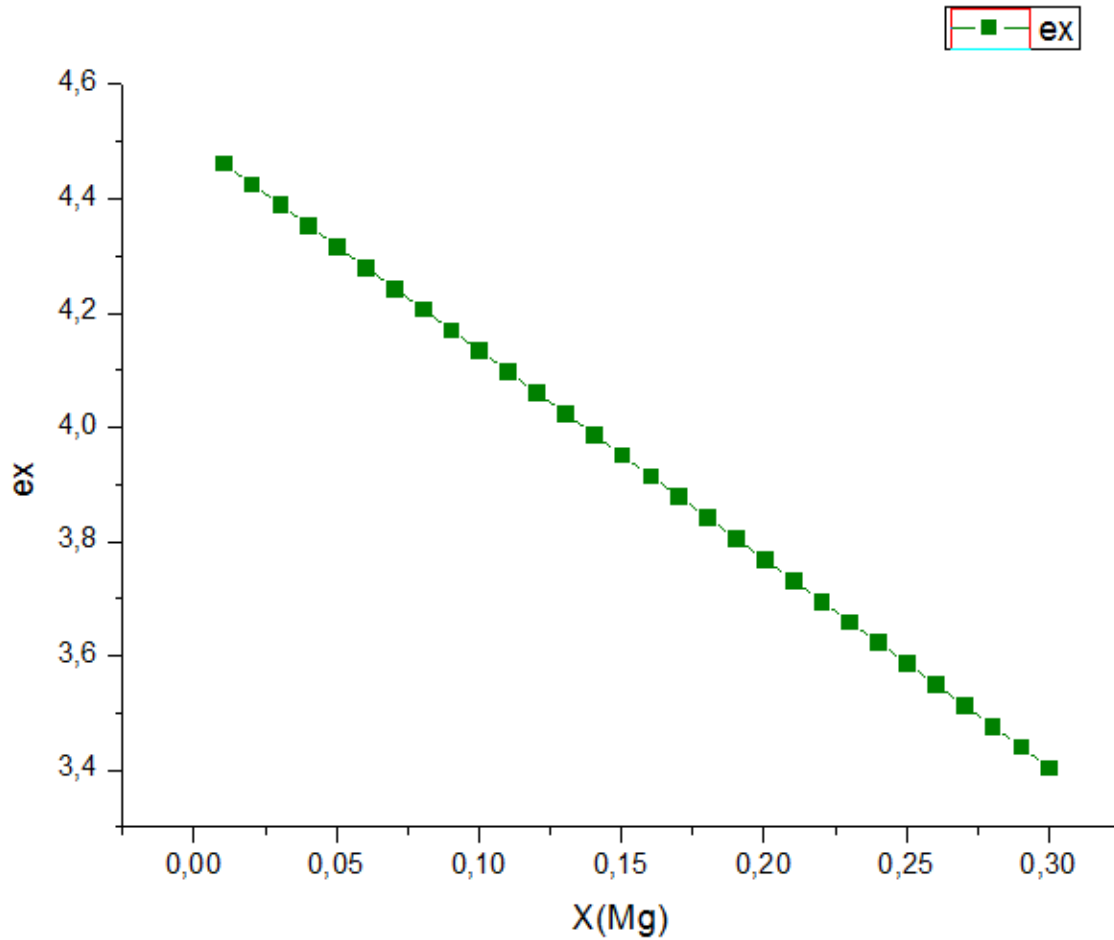


Fig III.5: variation de l'affinité électronique de  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  en fonction de la composition en x de Mg

### III.3 Variation de l'indice de réfraction de $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ avec la composition x en Mg

Tenant compte de la formule de Sellmeier donnant l'indice de réfraction du composé  $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  donnée par l'expression suivante : [13].

$$n^2(\lambda) = 1 + \frac{A_0 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad (\text{III.8})$$

où  $A_0$  et  $\lambda$  sont paramètres d'ajustement, les valeurs ajustées sont énumérées dans le tableau II.1

Tableau III.1 :Paramètre de la formule de Sellmeier pour l'indice de réfraction.

|                                  | X= 0.00 | X=0.24 | X= 0.36 |
|----------------------------------|---------|--------|---------|
| Direction ordinaire $A_0$        | 2.60    | 2.37   | 2.27    |
| Longueur d'onde $\lambda_0$ (nm) | 211.4   | 179.3  | 168.6   |
| Direction Extraordinaire $A_0$   | 2.66    | 2.43   | 2.32    |
| Longueur d'onde $\lambda_0$ (nm) | 214.3   | 181.5  | 180.1   |

Chaque longueur d'onde aura son propre indice de réfraction.

La variation du carré de l'indice de réfraction du films  $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  pour  $x = 0,00, 0,24$  et  $0,36$  en fonction de la longueur d'onde sera tracé successivement comme suit :

$$n^2(\lambda) = 1 + \frac{A_0 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$$

Tableau III.2 :  $x= 0.00$  direction ordinaire

| $\lambda(\text{nm})$ | 300  | 400  | 500  | 600  | 700  | 800  | 900  | 1000 |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $n^2(\lambda)$       | 6.16 | 4.60 | 4.16 | 3.96 | 3.86 | 3.79 | 3.75 | 3.72 |

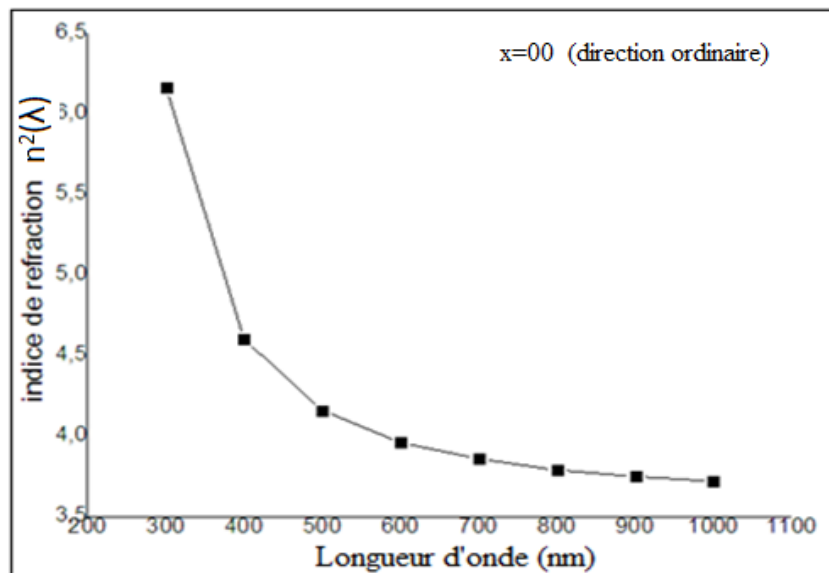


Fig. III.6: Indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde

Tableau III.3:  $x= 0.00$  direction extraordinaire

| $\lambda(\text{nm})$ | 300  | 400  | 500  | 600  | 700  | 800  | 900  | 1000 |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $n^2(\lambda)$       | 6.43 | 4.73 | 4.25 | 4.04 | 3.93 | 3.86 | 3.81 | 3.78 |

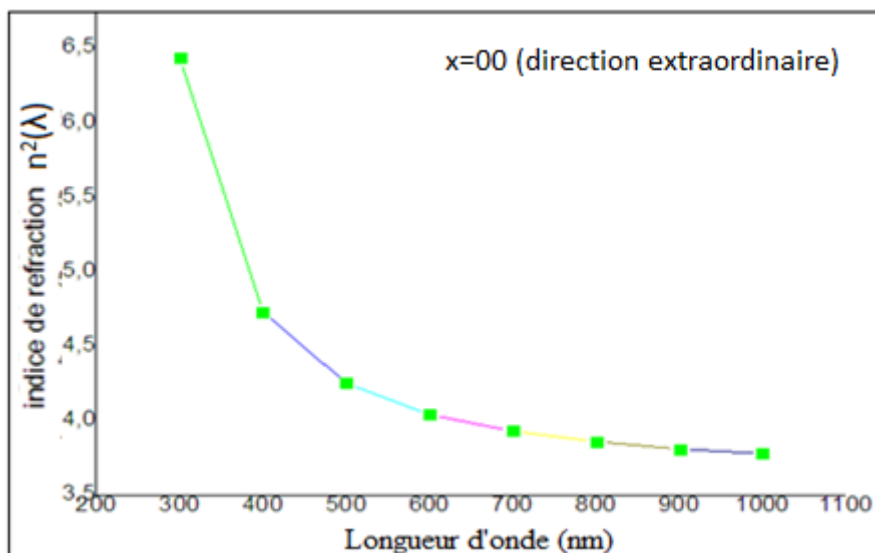


Fig.III.7 : Indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour  $x=0.0$  (direction extraordinaire)

Tableau III.4 :  $x=0.24$  direction ordinaire

| $\lambda$ (nm) | 300  | 400  | 500  | 600  | 700  | 800  | 900  | 1000 |
|----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $n^2(\lambda)$ | 4.78 | 3.96 | 3.71 | 3.60 | 3.53 | 3.49 | 3.46 | 3.44 |

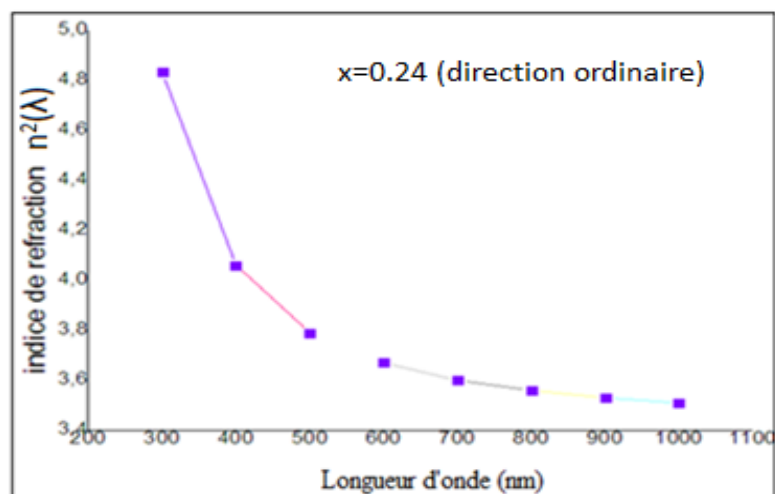


Fig.III.8 : Indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour  $x=0.24$  (direction ordinaire)

Tableau III.5 :  $x=0.24$  direction extraordinaire

| $\lambda$ (nm) | 300  | 400  | 500  | 600  | 700  | 800  | 900  | 1000 |
|----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $n^2(\lambda)$ | 4.83 | 4.06 | 3.79 | 3.67 | 3.60 | 3.56 | 3.53 | 3.51 |

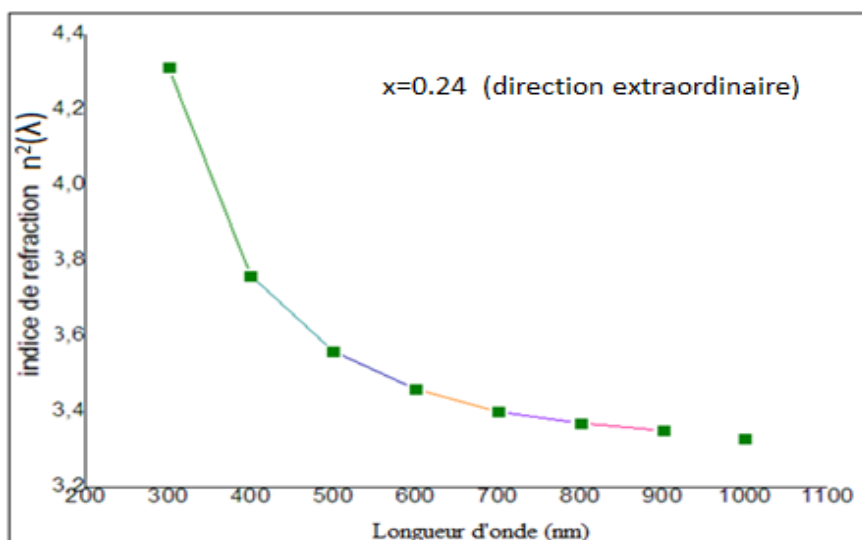


Fig.III.9 : Indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour  $x=0.24$   
(direction extraordinaire)

Tableau III.6 :  $x=0.36$  direction ordinaire

| $\lambda(\text{nm})$ | 300  | 400  | 500  | 600  | 700  | 800  | 900  | 1000 |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $n^2(\lambda)$       | 4.31 | 3.76 | 3.56 | 3.46 | 3.40 | 3.37 | 3.35 | 3.33 |

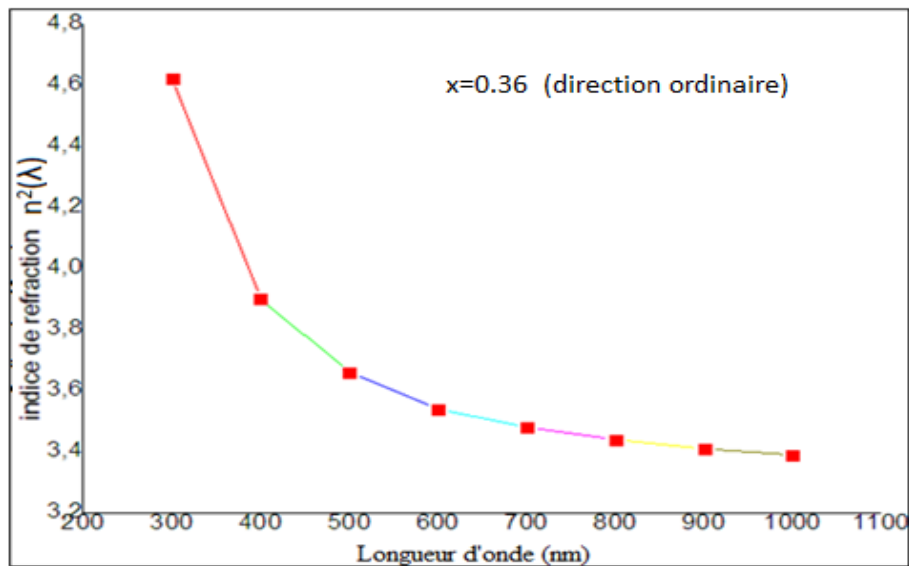


Fig.III.10 : Indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour  $x=0.36$   
(direction ordinaire)

Tableau III.7 :  $x=0.36$  extraordinaire

| $\lambda(\text{nm})$ | 300  | 400  | 500  | 600  | 700  | 800  | 900  | 1000 |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $n^2(\lambda)$       | 4.62 | 3.90 | 3.66 | 3.54 | 3.48 | 3.44 | 3.41 | 3.39 |

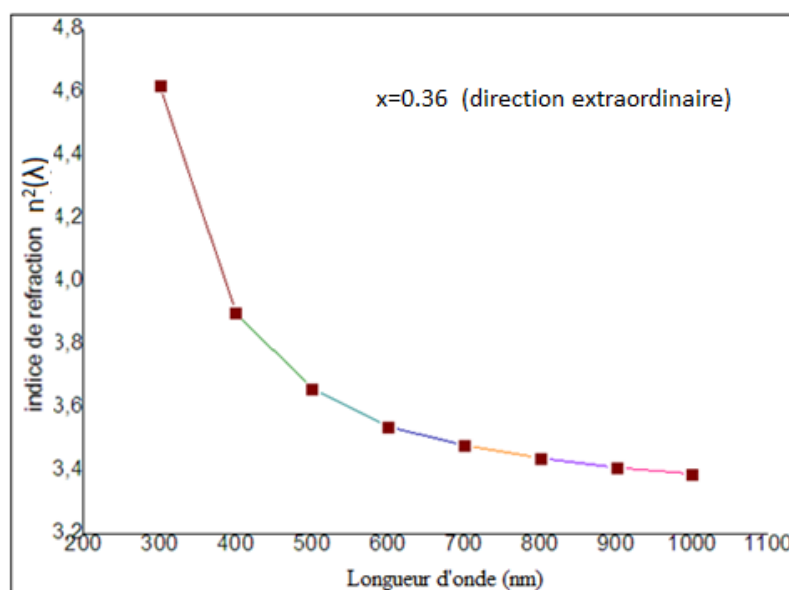


Fig.III.11 : Indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour  $x=0.36$   
(direction extraordinaire)

### Conclusion

L'étude précédente nous permet de conclure que l'indice de réfraction du composé

$\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  varie avec la concentration de l'élément Mg suivant une fonction croissante .

Le tableau ci-dessous nous donne un aperçu pour une longueur d'onde privilégiée correspondant à l'émission principale du composé ZnO soit  $\lambda=380$  nm.

Il est à noter que ce soit pour l'indice ordinaire  $n_o(\lambda)$  ou sa composante extraordinaire  $n_e(\lambda)$  cette croissance est évidente. Du fait que l'indice de ZnO correspondant à la valeur de  $x=0$  est supérieur à tous les indice du composé  $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  quelque soit la composition  $x$  et quelque soit la direction de propagation de l'onde lumineuse , il serait très adéquat de le prendre comme matériau prenant en sandwich la zone active de la diode laser ZnO.

Tableau III.8: Indice de réfraction en fonction de la concentration  $x$  en Mg pour  $\lambda=380$  nm

| longueur d'onde $\lambda=380$ nm | Indice de réfraction            | $x=0$ | $x=0.12$ | $x=0.24$ | $x=0.36$ |
|----------------------------------|---------------------------------|-------|----------|----------|----------|
|                                  | $n_o(\lambda)$ (ordinaire)      | 2.140 | 2.072    | 1.980    | 1.939    |
|                                  | $n_e(\lambda)$ (extraordinaire) | 2.170 | 2.051    | 2.014    | 1.974    |

### III.4 Caractérisation par la photoluminescence

La photoluminescence (PL) est une technique optique permettant de caractériser les semi-conducteurs. Son principe est basé sur l'excitation des électrons par une source radiative monochromatique de faible longueur d'onde d'un laser. Le spectre émis en retour par cette excitation radiative est appelé phénomène de photoluminescence. Par conséquent, le spectre PL donne des informations sur la nature des défauts comme des vacances, des atomes interstitiels ou des impuretés dans le réseau. Le spectres émis dépend de la longueur d'onde d'excitation du laser .

$$I_{bb} = I_0 (\hbar\omega)^2 (\hbar\omega - E_g) \exp\left(-\left(\frac{\hbar\omega - E_g}{K_b T}\right)^2\right) \quad (\text{III.9})$$

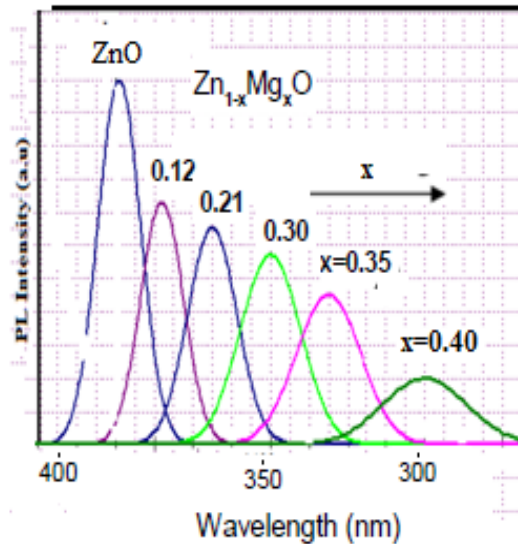


Fig III.12 : la photoluminescence de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  par Simulation

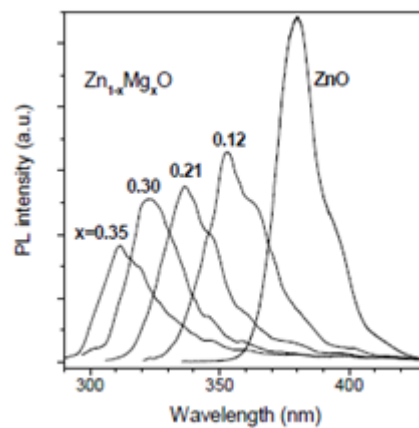


Fig III.13 : la photoluminescence de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  par Experiment

## Référence

- [1] D. C. Reynolds, D. C. Look, and B. Jogai, Solid State Commun. **99**, 873 ~1996!.
- [2] Z. K. Tang, G. K. L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koiuma, and Y. Segawa, Appl. Phys. Lett. **72**, 3270 ~1998.
- [3] L. Malikova, Y. S. Huang, F. H. Pollak, Z. C. Feng, M. Schurman, and R. A. Stall, Solid State Commun. **103**, 273 ~1997.
- [4] A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, T. Yasuda, and Y. Yoshida, Appl. Phys. Lett. **72**, 2466 ~1998.
- [5] A. K. Sharma, C. Jin, J. Narayan, C. W. Teng, J. F. Muth, R. M. Kolbas, and O. W. Holland, Appl. Phys. Lett. **75**, 3327 ~1999.
- [6] H. Yoshikawa and S. Adachi, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **36**, 6237 ~1997.
- [7] Y. S. Park and J. R. Schneider, J. Appl. Phys. **39**, 3049 ~1968.
- [8] Y. Z. Zhu, G. D. Chen and Hoggeng Ye, Physical Review B **77**, (2008), 245209(1-7)
- [9] A. L. Young, H. P. Song, X. L. Liu, H. Y. Wei, Y. Guo, G. L. Zheng, C. M. Jiao, S. Y. Young, Q. S. Zhu, and Z. G. Wang, Applied Physics Letters **94**, (2009), 031-501.
- [10] these par, Sajjad Hussain, Université Linkopins, (2008).
- [11] I. Vurgaftamana, and J. R. Mayer, L. R. Ram-Mohan, Journale Of Applied Physics Volume **89**, N0. **111**, (2001).
- [12] M. Yano, K. Hashimoto, K. Fujimoto, K. Koike, S. Sasa, M. Inoue, Y. Uetsuji, T. Ohnishi, K. Inaba. Journal Of Crystal Growth **301-302** (2007) 353-357
- [13] M. Born and E. Wolf, Principle of Optics ~Pergamon, Oxford, 1989.



## Chapitre IV

# Diode laser ZnO

## IV.1. Généralités sur les lasers à semi-conducteur

### IV.1.1 Introduction

C'est dans une simple jonction p-n que l'effet laser à semi-conducteur a été obtenu [1]. Ensuite, des révolutions technologiques comme l'épitaxie ont permis l'invention de la double hétérostructures (DH) qui s'est accompagnée d'une réduction importante du seuil laser grâce à l'introduction d'un guide optique pour la lumière [2]. Enfin c'est l'avènement des lasers à semi-conducteurs à puits ou boîtes quantiques qui sont constitués par un empilement de couches dont l'indice de réfraction et la largeur de bande interdite sont différents. Ces couches sont épitaxiées les unes sur les autres [3]. Les paramètres « indice » et « énergie de la bande interdite » sont finement ajustés pour que la couche active constitue un puits de potentiel pour les porteurs, évitant leur diffusion, et que les couches adjacentes réalisent un guide optique pour le confinement des photons émis. Comme dans les autres lasers, le principe de cette configuration consiste à superposer le résonateur (guide optique) à la zone de gain (puits ou boîtes quantiques), dans le but d'optimiser le rendement d'émission stimulée. Ce genre de structure permet de confiner efficacement à la fois les photons et les porteurs. C'est pourquoi on l'appelle hétérostructures à confinement séparé (en anglais : Separate Confinement Heterostructure SCH) [4].

L'utilisation comme milieu amplificateur d'hétérostructures à puits ou boîtes quantiques plutôt qu'un semi-conducteur massif, comme c'est le cas dans les doubles hétérostructures (DH), a eu plusieurs effets :[5]

1. l'ajustement de la longueur d'onde d'émission (accordabilité), rendue possible grâce au choix des dimensions géométriques (largeur de puits, hauteur de boîte ...) de la zone de confinement quantique des porteurs.
2. Une réduction de la densité d'états, qui a permis de faire chuter les seuils d'émission laser (i.e. réduction du nombre d'états à inverser). En contrepartie de la diminution du seuil, le gain optique disponible dans les structures à confinement quantique est plus faible.
3. Une meilleure collecte des porteurs due au fait que les porteurs créés dans les bandes chutent dans les puits/boîtes quantiques: de cette façon les porteurs s'accumulent dans une zone de très faible dimension. L'inversion de population est du coup beaucoup plus facile que dans un semi-conducteur massif. Cela a contribué également à la réduction du seuil laser qui a fait le succès des lasers à puits quantiques.

Dans un deuxième temps, la conception des structures laser sera abordée. Les structures SCH doivent en effet être finement dessinées pour permettre de confiner proprement les porteurs de la lumière et d'injecter efficacement les porteurs par faisceau d'électrons et qui seront plus nombreux que les défauts du matériau.

Ce chapitre présente tout d'abord les principes qui gouvernent les lasers semi-conducteurs. Après avoir montré comment obtenir l'inversion de population dans un puits et dans une boîte quantique, la problématique de conception d'un laser UV à base de matériaux semi-conducteurs ZnO sera présentée.

### IV.1.2 Conception

La problématique de conception d'une structure laser est schématisée sur la Figure IV.1.

Il s'agit tout d'abord de choisir les matériaux en fonction de la longueur d'onde d'émission désirée et un substrat sur lequel réaliser une dépôt par épitaxie. Dans le cas de ZnO, nous verrons qu'ils doivent être choisis de façon à minimiser les contraintes dans la structure pour limiter l'influence du champ électrique interne et réduire l'introduction de défauts supplémentaires par relaxation plastique[6].

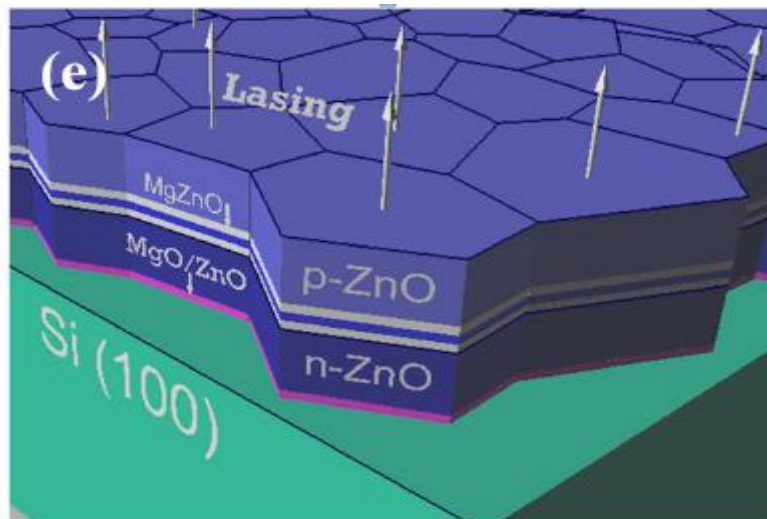


Fig IV .1: diode laser démontrent présent un seul puits quantique entre couche de type n et couche de type p

#### IV.1.2.1 Les différents types de résonateur

Le confinement apporté par le résonateur est essentiel puisque c'est lui qui est à l'origine de l'effet laser.

#### IV.1.2.1.1 - Les résonateurs Fabry-Perrot

La cavité Fabry-Perrot est un résonateur constitué de deux miroirs plans parallèles qui entourent un matériau d'indice de réfraction  $n$ . L'épaisseur de la région active est supérieure à la longueur d'onde de propagation. Ce résonateur simple à fabriquer est le plus couramment utilisé. [7].

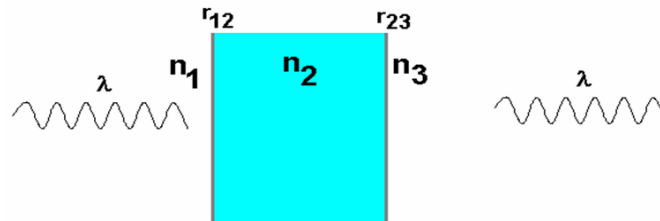


Fig. IV.2 : Le schéma représente le principe d'un résonateur Fabry-Perrot (FP).

Il est constitué d'un milieu d'indice de réfraction  $n_2$  entouré de deux milieux d'indice optique respectif  $n_1$  et  $n_3$

Quand une onde plane se propage dans le résonateur Fabry-Perrot, elle subit des réflexions à chaque interface. Si les ondes réfléchies sont en phase, l'onde est transmise, si elles sont destructives, l'onde est réfléchie. La longueur d'onde qui sera réfléchie est une fonction de la largeur du résonateur et des indices des différents milieux.

La figure IV.2 présente la transmission en fonction de  $\phi$  pour différentes valeurs de  $R$ . Les pics de transmission sont d'autant plus étroits que la valeur de  $R$  est grande et la transmission ne s'annule plus quand  $R$  devient trop faible. Le coefficient de réflexion des miroirs composant la cavité Fabry-Perrot peut être déterminé en étudiant la transmission en fonction de la longueur d'onde.

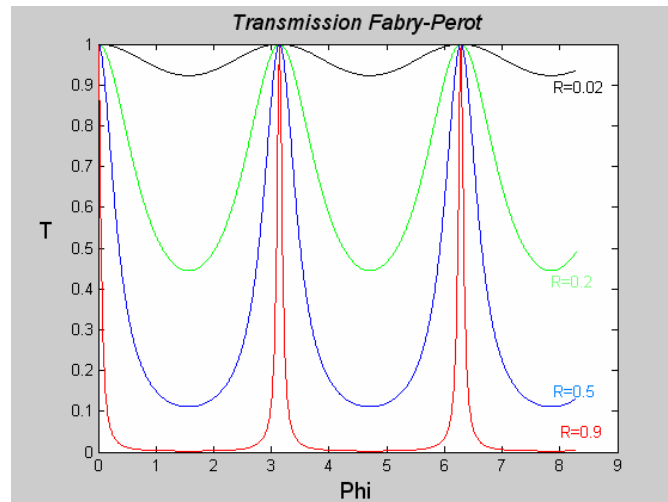


Fig. IV.3. : Coefficient de transmission d'un résonateur Fabry-Perrot pour différentes valeurs de  $R$  en fonction de  $\phi$ .

#### IV.1.2.1.2 - Les résonateurs à cristal photonique

Les cristaux photoniques sont des structures dont la constante diélectrique est modulée de manière périodique. La périodicité de cette constante joue le même rôle pour les photons que la périodicité du potentiel ionique dans un cristal pour les électrons. Ainsi le diagramme de dispersion d'un cristal photonique ressemble à celui d'un cristal semi-conducteur avec des bandes d'énergie permises et interdites. Le cristal photonique le plus connu est le cristal photonique 1D (miroir de Bragg). Il est constitué d'une succession de deux matériaux d'indice de réfraction différent. Si les épaisseurs sont choisies judicieusement, ce système se comporte comme un miroir sélectif en longueur d'onde. L'étude du miroir de Bragg nous donne une idée intuitive de l'origine des bandes interdites dans les cristaux photoniques. La figure IV.4 met en évidence le fait que, à chaque interface, il y a réflexion de l'onde incidente quand une onde passe d'un milieu de faible indice de réfraction [8].

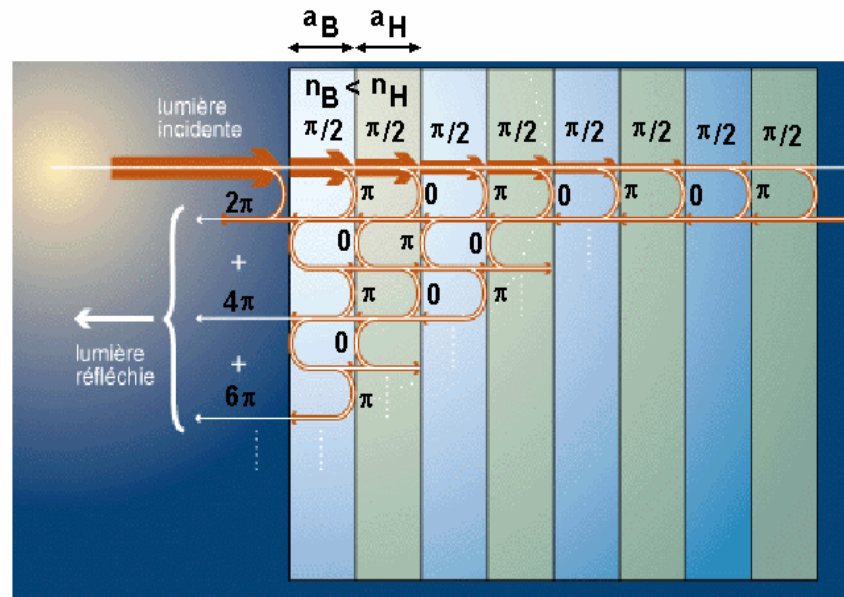


Fig.IV.4 : Schéma d'un miroir de Bragg.

Il est constitué d'une alternance de couches d'indice optique  $n_B$  et  $n_H$  et d'épaisseur  $a_B$  et  $a_H$ . La réflectivité de ce miroir va dépendre de la fréquence de l'onde qui arrive à incidence normale sur le miroir tandis que le déphasage est nul lorsqu'elle subit une réflexion d'un milieu de fort indice optique à un milieu de faible indice optique. Si l'épaisseur de chaque couche est telle que l'onde subit à chaque passage un déphasage de  $\pi$ , les ondes réfléchies seront constructives.

### IV.1.3 Principe d'une diode laser

#### IV.1.3.1 Emission stimulée

Une raie spectrale déterminée correspond à la transition radiative d'un électron entre deux niveaux d'un système donné (atome, molécule, cristal semi-conducteurs etc). Cette transition peut s'effectuer selon 3 processus: [9].

#### IV.1.3.2 Emission spontanée :

l'électron descend spontanément d'un niveau  $E_j$  vers un niveau inférieur  $E_i$  et le système émet un photon d'énergie fig.IV.5( b)  $h\nu_{ij} = E_i - E_j = hf_0$

**1. Absorption :**

Si des photons d'énergie  $h\nu$  sont déjà présents dans le milieu, alors le système peut en absorber un en faisant passer un électron du niveau fondamental  $E_i$  vers le niveau supérieur  $E_j$ , tel que schématisé sur fig.IV.5(c)

**2. Emission stimulée (ou induite) :**

C'est le phénomène inverse du précédent. L'un de ces photons  $h\nu$  peut induire un électron se trouvant dans le niveau supérieur  $E_j$  à redescendre vers l'état  $E_i$  en émettant un second photon dont non seulement l'énergie  $h\nu$  mais aussi toutes les autres caractéristiques (direction, polarisation, phase) sont identiques à celles du photon "inducteur". L'émission stimulée, qui crée une population de photons aux caractéristiques identiques (énergie et direction notamment), est le principe de base du laser. Cette dernière opération est représentée sur la fig.IV.5 (a). Cependant l'émission stimulée et l'absorption sont deux phénomènes concurrents. Pour favoriser l'émission stimulée, il faut que la population du niveau excité  $E_j$  soit plus élevée que celle du niveau fondamental  $E_i$ . Cette situation d'inversion de population nécessite un mécanisme de pompage pour maintenir constante la population du niveau supérieur  $E_i$ , qui tend naturellement à se vider (émission spontanée). D'autre part il faut confiner les photons ("inducteurs") dans la zone active afin d'amplifier le phénomène d'émission stimulée. On place à cet effet le système dans une cavité résonnante accordée en fréquence [10].

**d. Emission laser**

L'émission laser apparaît alors quand le gain du milieu amplificateur excède les pertes de la cavité (notamment la perte associée à l'émission du faisceau laser).

Dans le cas des diodes laser, le niveau  $E_i$  se situe dans la bande de valence et le niveau supérieur  $E_j$  dans la bande de conduction. Le mécanisme de pompage se fait par injection de porteurs par injection d'un courant  $I(t)$ .

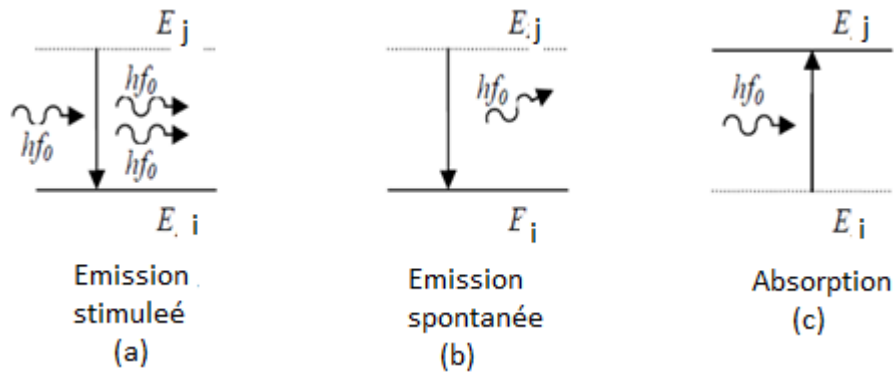


Fig.IV.5 : Diagramme des interactions rayonnement-matière dans une cavité laser

Un système d'ondes stationnaires s'établit dans la cavité délimitée par les variations d'indice dans le milieu semi-conducteur. L'indice de ZnO est supérieur de quelques pour cent à celui de  $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  ce qui permet de confiner la lumière dans la couche active. Ce principe est schématisé sur la figIV.6

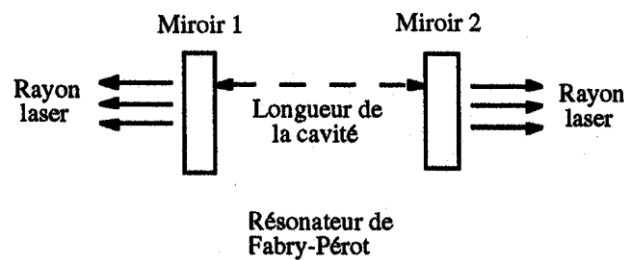


Fig.IV.6 : Cavité laser avec émission d'un rayonnement laser

#### IV.1.3.3 -pompage électrique

Dans un laser semi-conducteur, l'inversion de population s'obtient en polarisant dans le sens passant une jonction p-n faite de semi-conducteurs fortement dopés. Si le dopage est suffisamment élevé et l'injection suffisamment forte, une région avec inversion de population apparaît autour de la jonction: dans cette région, il y a davantage d'électrons dans la bande de conduction que dans la bande de valence. Cette région s'appelle la zone active du laser: c'est ici que l'amplification par émission stimulée pourra être obtenue. Pour obtenir cette émission laser, il est nécessaire d'avoir une inversion de population. A l'équilibre thermique les bandes de conduction et de valence seront toutes deux au dessus du niveau de Fermi du côté p de la jonction et au dessous du côté n, comme indiqué sur la figure IV.7 Quand on applique une

tension de polarisation directe sur la diode, l'injection d'électrons dans la partie n et de trous dans la partie p, déplace le niveau de Fermi de part et d'autre de la jonction. : dans la zone active de largeur d, on trouve une importante concentration d'électrons dans la bande de conduction et de trous dans la bande de valence, ce qui est la condition pour une inversion de population. Pour que ceci se réalise, il faut que ;  $E - E_{FV} > E_g$ :

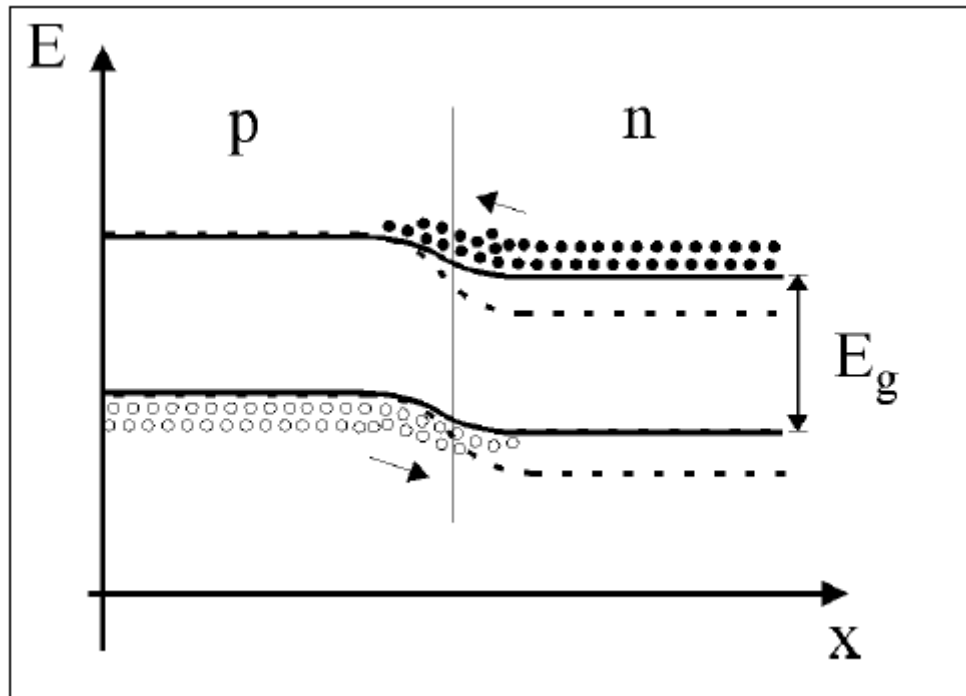


Fig. IV.7 : Schéma d'une diode laser indiquant le phénomène de pompage électrique montrant une importante concentration d'électrons dans la bande de conduction et de trous dans la bande de valence

## IV.2 Simulation d'une diode laser ZnO

### IV.2.1 Introduction

Récemment on peut observer un grand intérêt pour les films ZnO nanocristallins comme matériaux pour l'électronique, l'optoélectronique et autres applications technologiques. Avec un grand gap égale à 3,37 eV et une résistivité ( $10^{-5}$ - $10^{-3}\Omega\text{cm}$ ) qui vient, en partie, de changement stœchiométrique principalement en raison de lacunes d'oxygène ou interstitiels de zinc, ZnO est un bon matériel pour la réalisation d'une diode laser ultra violet (LD) très utiles pour des applications en photonique, le stockage de l'information, en biologie et enfin en thérapeutique médicale [11,12].

Dans un laser à semi-conducteur, la puissance optique émise par la diode laser est proportionnelle au courant injecté dans le semi-conducteur à hétérojonction ZnO. La dynamique du laser peut être modélisée par des équations différentielles couplées décrivant la relation entre le nombre de porteurs de charges, la densité de photons et la phase optique [13]. Pour utiliser ces modèles, les paramètres doivent être choisis de manière appropriée afin d'obtenir un accord entre les résultats simulés et ceux mesurés.

Le but de ce travail est de résoudre les équations différentielles non linéaires couplées décrivant le champ électrique complexe et la densité de porteurs dans un modèle simple de laser semi-conducteur ZnO. Le modèle est suffisant pour répondre à certaines dynamiques si on tient compte d'un seul mode dans la cavité laser de semi-conducteurs auquel on injecte un courant électrique pour la dynamique de pompage [14].

### IV.2.2 Equation paramétriques

La puissance optique émise par la diode laser est proportionnelle au courant fourni au semi-conducteur à hétérojonction ZnO. La dynamique du laser peut être modélisée par des équations paramétriques couplées qui décrivent la relation entre le nombre de porteurs de charges, la densité de photons et la phase optique. Pour utiliser ce modèle, les paramètres du laser doivent être choisis de manière appropriée afin d'obtenir un accord entre les résultats simulés et ceux mesurés en vue d'une amélioration des performances du système laser.

Le but de ce travail est de résoudre les équations non linéaires couplées décrivant le champ électrique complexe et la densité des porteurs de charges dans un modèle simple de laser semi-conducteur ZnO.

La dynamique du laser peut être modélisée par des équations couplées de taux qui décrivent la relation entre le nombre  $N_p$  des porteurs, la densité de photons  $S_p(t)$  et la phase optique décrites auparavant dans ce chapitre [15-16].

$$\frac{dN_p(t)}{dt} = \frac{I(t)}{q} - \frac{N_p(t)}{\tau_n} - g(N, T) \frac{N_p(t) - N_0}{1 + \varepsilon S_p(t)} S_p(t) \quad (IV.1)$$

$$\frac{dS_p(t)}{dt} = \Gamma g(N, T) \frac{N_p(t) - N_0}{1 + \varepsilon S_p(t)} S_p(t) - \frac{S_p(t)}{\tau_p} + \Gamma \frac{\beta N_p(t)}{\tau_n} \quad (IV.2)$$

$N_0$  est le nombre de porteurs de charge à la transparence,  $\tau_p$  est la durée de vie de photons,  $\tau_n$  est la durée de vie des porteurs de charge,  $\Gamma$  est le facteur de confinement optique décrivant le mode de confinement dans la région active,  $\beta$  est le facteur d'émission spontanée,  $\varepsilon$  est le

facteur de compression de gain,  $g(N, T)$  est le coefficient de gain optique dépendant de la densité de porteurs et de la température,

$I(t)$  est le courant injecté,  $\alpha_0$  est le facteur d'amélioration de la largeur de raie et  $q$  est la charge de l'électron

$$P(t) = \frac{\eta h \nu}{\tau_p} S_p(t) \quad (IV.3)$$

$$I_{th} = \frac{q}{\tau_n} \left\{ n_0 + \frac{1}{g_0 \tau_p} \right\} \quad (IV.4)$$

Où  $\eta$  est le rendement quantique,  $h$  la constante de Planck,  $\nu$  est la fréquence de rayonnement. La solution des équations à l'état stable est obtenue en mettant les équations (1) et (2) égale à zéro[17]. La concentration de porteurs de charge qui satisfait un état d'équilibre donné par injection de courant est obtenue par des solutions d'auto-cohérentes itérative des deux équations couplées. Par conséquent, les équations (IV.1) et (IV.2) deviennent [18] :

$$\frac{I(t)}{q} - \frac{N_p(t)}{\tau_n} - g(N, T) \frac{N_p(t) - N_0}{1 + \epsilon S_p(t)} S_p(t) = 0 \quad (IV.5)$$

$$\Gamma g(N, T) \frac{N_p(t) - N_0}{1 + \epsilon S_p(t)} S_p(t) - \frac{S_p(t)}{\tau_p} + \Gamma \frac{\beta N_p(t)}{\tau_n} = 0 \quad (IV.6)$$

En utilisant les équations (IV.5) et (IV.6) le nombre des porteurs  $N$  peut être déduit comme

suit:

$$N = \frac{\frac{I(t)}{qV} - \frac{\tau_n S_p}{\tau_p \Gamma}}{\beta - 1} \quad (IV.7)$$

Les porteurs de charges sont ainsi fonction du courant  $I(t)$  d'excitation injecté dans la cavité laser.

### IV.2.3 Densité de Photon $S(f)$ et Réponse en fréquence du laser semi-conducteur.

#### IV.2.3.1 Densité de photons

L'expression de la densité de photons  $S(f)$  et la fonction de transfert  $R(f)$  au dessus du seuil sont les suivantes

$$R(f) = \frac{\text{Densité de photons}}{\text{courant d'excitation}} = \frac{S_p(f)}{i(f)} = \frac{S_p(0)}{i(0)} \frac{f_0^2}{f_0^2 - f^2 + j f f_d} \quad (IV.8)$$

avec:

$$\text{Fréquence de résonance} \quad f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{g_0 \eta}{\tau_p}} (I - I_{th}) = \quad (\text{IV.9})$$

$$\text{fréquence d'amortissement} \quad f_d = \frac{\epsilon \eta (I - I_{th})}{2\pi \tau_p} \quad (\text{IV.10})$$

$$\text{Fréquence du pik de réponse maximale.} \quad f_p = \sqrt{f_0^2 - \frac{f_d^2}{4}} \quad (\text{IV.11})$$

#### IV.2.4 . Modulation de l'amplitude du signal

Nous considérons une modulation de puissance donnée par:

$$P(t) = P_0 [1 + M \cdot \cos(2\pi F_M t)] \quad (\text{IV.12})$$

où  $P_0$  est la puissance non modulée et  $P(t)$  est la puissance modulée. Le paramètre  $M$  est appelé l'indice de modulation de courant. Le signal sur la photodiode est modulé à une fréquence  $F_M$ . A la sortie du Fabry-Perot, on observe le spectre optique. Pour  $M$  faible, le champ électrique peut être écrite comme suit: [19].

$$E_L(t) = A \cdot \left[ 1 + \frac{M}{2} \cdot \cos(2\pi f t) \right] \cdot \cos(2\pi \nu_L t + \phi_L) \quad (\text{IV.13})$$

$$E(t) = A \cos(2\pi \nu_L t + \phi_L) + M \frac{A}{4} \cos(2\pi(\nu_L - f)t + \phi_L) + M \frac{A}{4} \cos(2\pi(\nu_L + f)t + \phi_L) \quad (\text{IV.14})$$

#### IV.2.5 . Signal de fréquence de modulation

Voyons maintenant une modulation de fréquence sinusoïdale pure

$$\nu(t) = \nu_L + \Delta \nu \cdot \cos(2\pi f t) \quad (\text{IV.15})$$

La phase du champ électrique est donnée par:

$$\int_0^t dt' \nu(t') = \nu_L t + \frac{\Delta \nu}{2\pi F_m} \sin(2\pi f t) \quad (\text{IV.16})$$

Le champ électrique peut donc être exprimé comme suit:

$$E_L(t) = A \cdot \cos \left[ 2\pi v_L t + \frac{\Delta v}{f} \cdot \sin(2\pi f t + \phi_L) \right] \quad (\text{IV.17})$$

Nous définissons  $m = \frac{\Delta v}{f}$  que l'indice de modulation de fréquence:

Ce champ peut être élargi en une somme de termes sinusoïdaux en utilisant des techniques de Fourier comme suit:

$$\begin{aligned} E_L = A \cdot J_0 \cos(2\pi v_L t + \phi_L) - A \cdot J_1(m) \cdot \cos(2\pi(v_L - f)t + \phi_L) + A \cdot J_1(m) \cdot \cos(2\pi(v_L + f)t + \phi_L) \\ + A \cdot J_2(m) \cdot \cos(2\pi(v_L - 2f)t + \phi_L) - A \cdot J_2(m) \cdot \cos(2\pi(v_L + 2f)t + \phi_L) \\ + A \cdot J_3(m) \cdot \cos(2\pi(v_L - 3f)t + \phi_L) - A \cdot J_3(m) \cdot \cos(2\pi(v_L + 3f)t + \phi_L) \\ + A \cdot J_4(m) \cdot \cos(2\pi(v_L - 4f)t + \phi_L) - A \cdot J_4(m) \cdot \cos(2\pi(v_L + 4f)t + \phi_L) \end{aligned} \quad (\text{IV.18})$$

La modulation de fréquence se caractérise donc par la présence de bandes latérales d'harmoniques de la fréquence de modulation générée par la fonction de Bessel  $J_i(m)$  pour  $i = 1, 2, 3$ . On peut évaluer les fonctions de Bessel égales à zéro pour les valeurs spécifiques de l'indice de modulation. Par exemple,  $J_0(2,4) = 0$ : la porteuse optique à  $v_L$  est supprimée pour l'indice de modulation égal à  $m = 2,4$ .

### IV.3 Simulation et résultats numériques.

#### IV.3.1 Solution stationnaire

Le signal modulé du laser à semi-conducteur peut être produit par injection directe d'un signal électrique  $I(t)$  de format approprié dans la diode laser. Le nombre de porteurs de charge  $N_p(t)$ , la densité de photons ou  $S_p(t)$  du signal optique portera les mêmes informations que le signal électrique de modulation  $I(t)$ . Par conséquent, en l'absence de modulation de courant, la diode laser émet une lumière monochromatique à puissance constante. La modulation de courant induit une variation de la puissance et de la fréquence du faisceau. Le courant provenant d'une diode laser modulée est la somme de deux termes. Le premier terme représente le courant de polarisation,  $I_b$ , qui fixe une valeur supérieure au niveau de seuil du laser tandis que le second terme, qui détermine le niveau de modulation, est noté  $I_m$ . Les deux courants sont ajustés pour parvenir à la puissance variable souhaitée. Par conséquent,

le courant d'injection  $I(t)$ , qui est supposée représenter le signal électrique de modulation est donnée comme suit [20] :

$$I(t) = I_b + I_m f(t) \quad (\text{IV.19})$$

Où  $f(t)$  est une fonction de temps qui décrit le format désiré du signal.

La diode laser ZnO est formée par un dopage de phosphore une couche très mince de ZnO Figure IV.12. Les facettes clivées de la région active semi-conductrice ZnO servent de miroirs. Une recombinaison entre les électrons de la jonction N avec les trous de la jonction P est obtenue par un courant électrique. Les photons émis dans un confinement de guide d'ondes se rendront le long du guide et se réfléchissent à plusieurs reprises sur les miroirs. Lorsque le gain est plus élevé que les pertes de la cavité le rayonnement laser commence à osciller. L'énergie des photons émis est donc approximativement égale à l'énergie de bande interdite du semi-conducteur.

En utilisant les paramètres du laser énumérés dans le tableau IV.1, le courant de seuil de la diode laser est fixé à 50 mA. Avec un temps constant parasite de 0,5 ns, un signal typique de la densité de porteurs transitoire et du nombre de photons à partir du modèle monomode déterministe enregistré. Nous notons que l'oscillation de relaxation couplée se produit entre la densité de porteurs et le nombre de photons avant d'atteindre l'état d'équilibre. Le fonctionnement et la dynamique du laser sont influencés par la propriété de suppression de gain lorsque le laser est polarisé au-dessus de seuil à cause du processus de relaxation des porteurs injectés [21].

Tableau IV.1: paramètres d'une diode laser ZnO.

| Paramètre                              | symbole       | Valeur                                           |
|----------------------------------------|---------------|--------------------------------------------------|
| Facteur de confinement optique         | $\Gamma$      | 0.05                                             |
| Volume de région active                | $V$           | $3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3$                  |
| Facteur d'émission spontanée           | $\beta$       | $10^{-5}$                                        |
| Durée vie de photon                    | $\tau_P$      | $32 \cdot 10^{-12} \text{ s}$                    |
| Durée vie de porteur                   | $\tau_n$      | $2 \cdot 10^{-10} \text{ s}$                     |
| Pente gain constant                    | $g_0$         | $5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ |
| Densité de porteurs au transparence    | $N_0$         | $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$                |
| Le rendement quantique                 | $\eta$        | 0.5                                              |
| Gain facteur de compression            | $\varepsilon$ | $4 \cdot 10^{-17}$                               |
| Largeur de raie facteur d'amélioration | $\alpha_o$    | 5                                                |

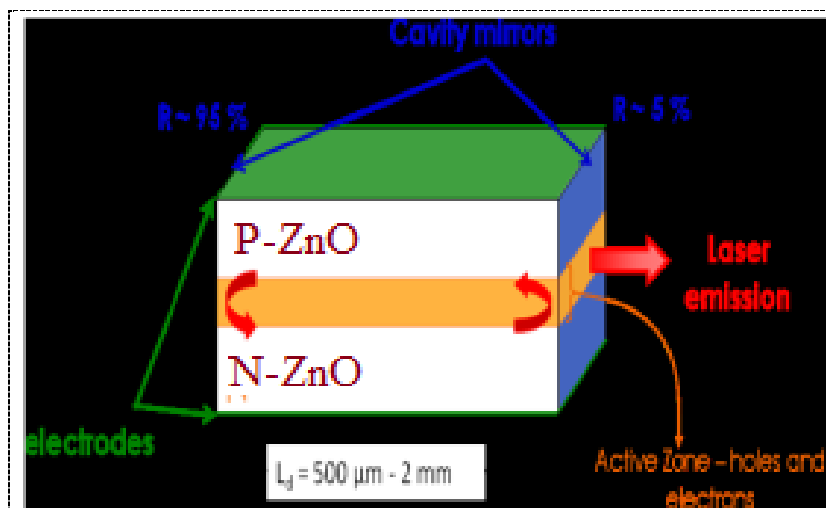


Fig.IV.8 : Structure de diode laser montrant la région active, le ZnO dopé P, le ZnO dopé N et les deux miroirs de la cavité.

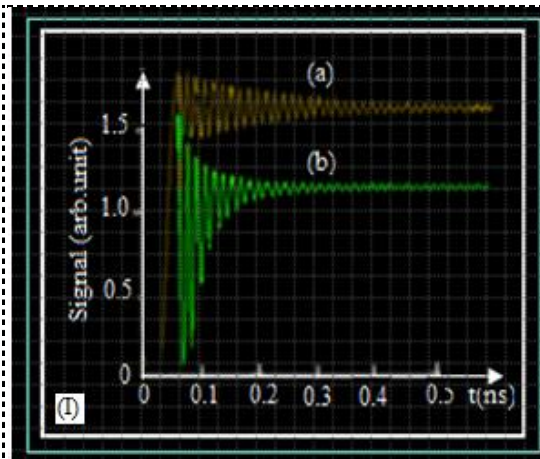


Fig IV.9 : dérivé laser modulé par la source de courant  $I(t) = 40 \text{ mA}$

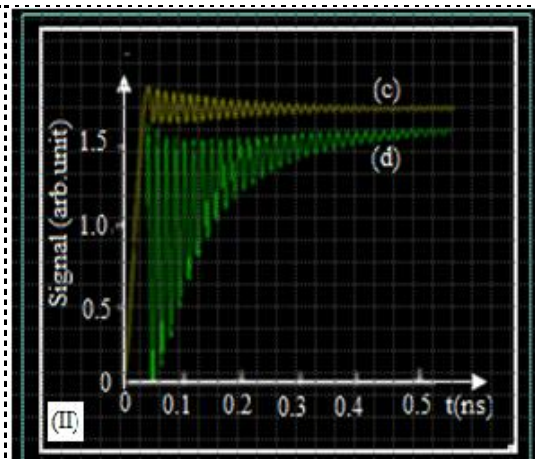


Fig IV.10: dérivé laser modulé par la source de courant  $I(t) = 30 \text{ mA}$

Pour obtenir des solutions transitoires aux équations paramétriques nous pouvons résoudre numériquement les équations pour obtenir la puissance optique et la phase du champ électrique à la sortie du laser. Pour cela, nous procédons d'abord par un certain nombre d'hypothèses simplificatrices tels que :

- les distributions des photons et d'électrons sont spatialement uniformes,
- l'indice de réfraction est spatialement uniforme et l'effet de ses variations dans le temps est négligée,
- le facteur de confinement optique et le facteur d'émission spontanée sont traités comme des constantes. [12].

Avec ces approximations nos résultats de calcul donnent le graphe représenté sur figure

IV-11 donnant un pulse de porteurs de charges générés par le courant électrique injecté dans la diode laser suivi d'un pulse optique similaire représenté par une sinusoïde amortie. Cette dynamique est celle obtenue en pratique en vue de l'utiliser dans les codages en télécommunication par fibre optique.

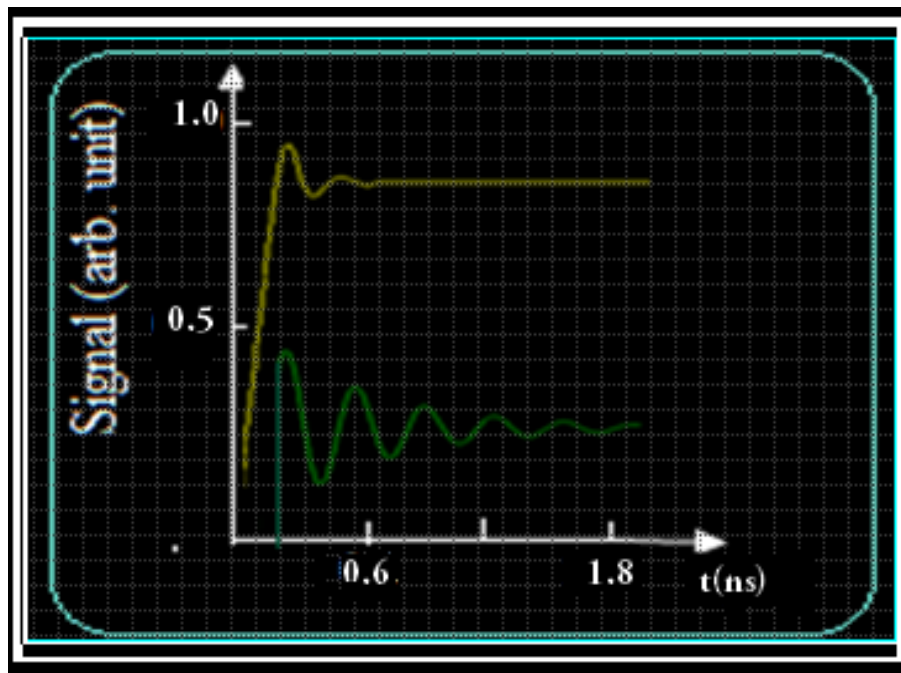


Figure. IV.11: Dynamique transitoire de densité des porteurs et le nombre de photons pour un modèle d'équation de vitesse à un seul mode déterministe de courant de polarisation de 50 mA.

Il sera possible d'obtenir de très courtes impulsions optiques, appropriés pour les systèmes de télécommunication à partir d'un courant de modulation quasi-rectangulaire. Dans ce régime de fonctionnement du laser un petit modèle de signal est généré en définissant l'indice de modulation comme étant le rapport du courant de modulation et la différence entre la polarisation et le courant de seuil, on peut obtenir différentes impulsions juste en faisant varier le courant de polarisation.

Dans la figure IV.12 nous pouvons voir le signal laser en phase avec le signal électrique. Il devient clair que le signal optique peut contenir les mêmes informations que le signal électrique modulé. Il existe une différence significative entre les niveaux haut et bas du signal optique de telle sorte que l'on peut distinguer le bit 1 et 0. En outre, la durée de deux bits : signaux électriques et signaux optiques sont identiques.

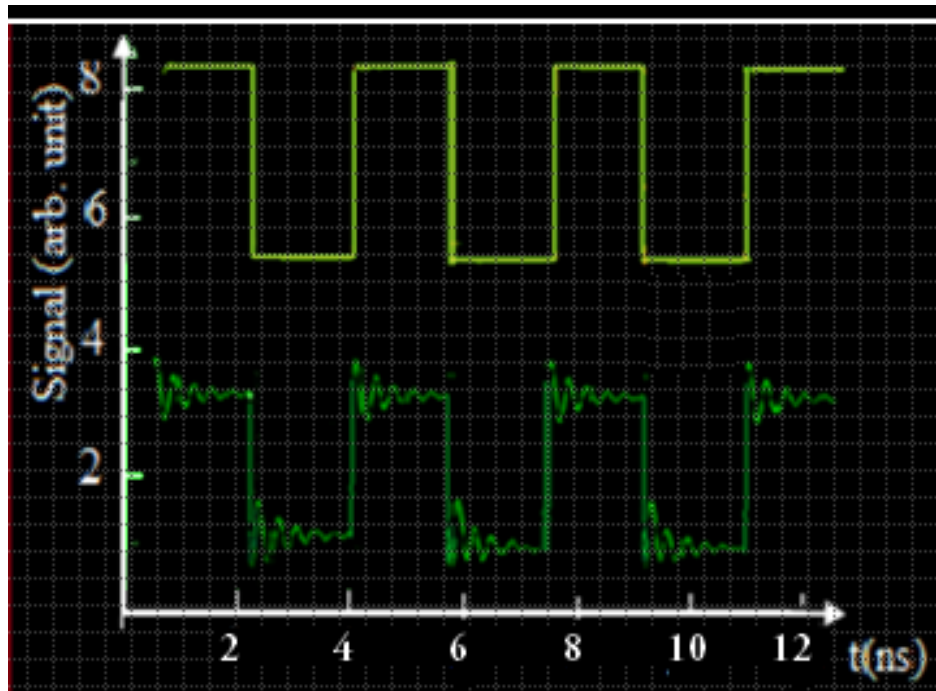


Figure .IV.12: Dynamique transitoire de densité de porteurs et le nombre de photons pour un seul mode déterministe convient aux systèmes de télécommunication d'onde de la lumière à haute vitesse.

### IV.3.2 Réponse en fréquence

La réponse en fréquence de la diode laser est représentée sur la figure IV.13(a) et la figure IV.13(b). Le pic maximum est le fréquence de résonnance . Chaque pic représente une fréquence du courant injecté dans la diode laser de telle sorte qu'on pourra avoir plusieurs fréquence ensemble c'est-à-dire plusieurs informations à véhiculer par une fibre optique.

La figure IV.13(c) montre l'effet des amortissements que pourra subir la courbe de la réponse en fréquence de la diode laser sur son intensité en fonction des effets d'absorption dans le milieu amplificateur et par des effets dit parasites lorsque le courant de pompage varie en intensité.

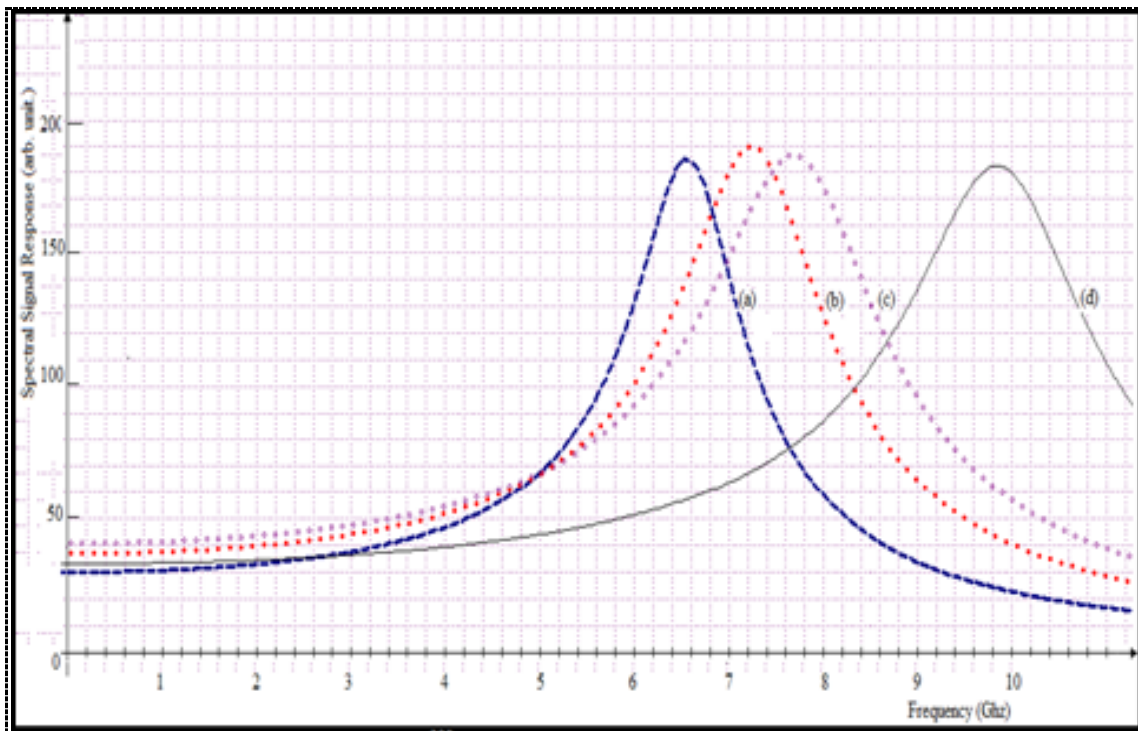


Figure. IV.13 : La variation de la largeur de bande de la fréquence de résonance sans amortissement a:  $f = 6.6$  GHz, b: 7.4 GHz, c: 7.8 GHz et d: 9.9 GHz.

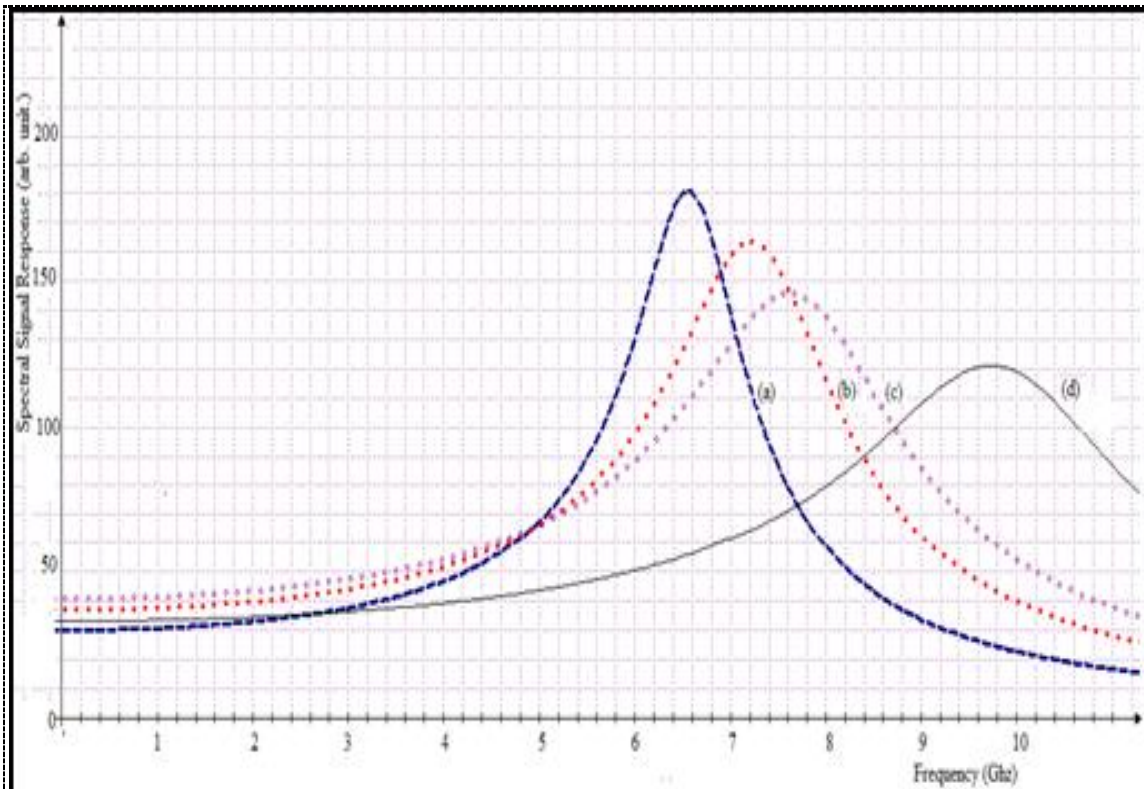


Figure IV.14 : La variation de la largeur de bande de la fréquence de résonance sans amortissement a:  $I_b = 30\mu\text{A}$ , b:  $I_b = 40\mu\text{A}$ , c:  $I_b = 50\mu\text{A}$  and d:  $I_b = 60\mu\text{A}$ .

Notons (voir figure IV.15) que la bande passante de la courbe de la réponse en fréquence varie quasi-linéairement avec la réponse en fréquence matérielle, mais sa variation avec le courant de polarisation, comme l'a montré sur la IV.16, ne le semble pas.

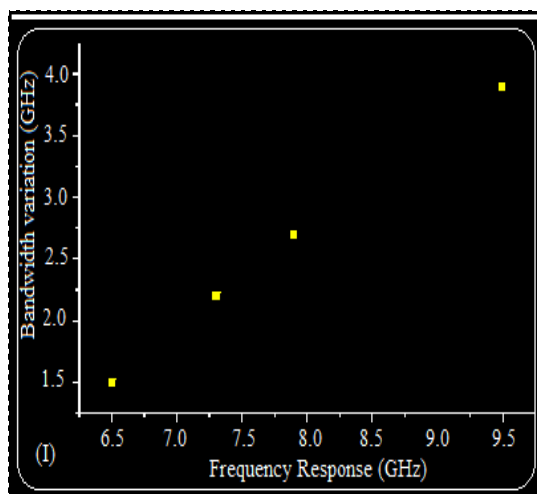


Fig IV.15 . Variation de la bande passante en fonction de la réponse en fréquence.

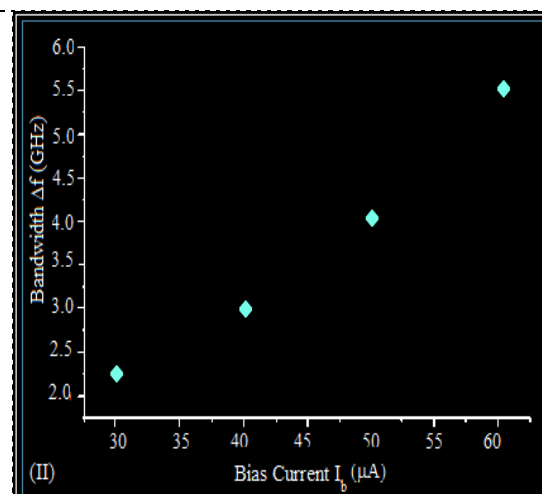


Fig IV.16 Variation de la bande passante en fonction du courant de polarisation.

### IV.3.3 Résultats de la Modulation en amplitude et en de fréquence

La modulation en amplitude et en fréquence donnée par l'équation (IV.19) est simulée et représentée respectivement sur figure. IV-17 et fig.IV.18. Nous considérons que le spectre de l'émission laser est centré sur la longueur d'onde de 380 nm qui correspond à la largeur du gap du semi-conducteur ZnO que se soit pour la modulation en amplitude ou la modulation en fréquence.

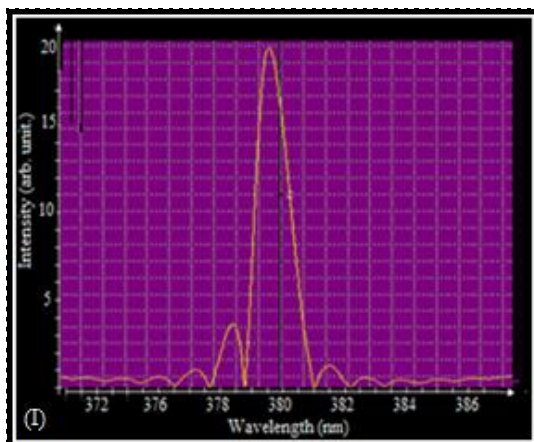


Fig IV.17 spectre de la diode laser ZnO : signal modulé directement en amplitude.

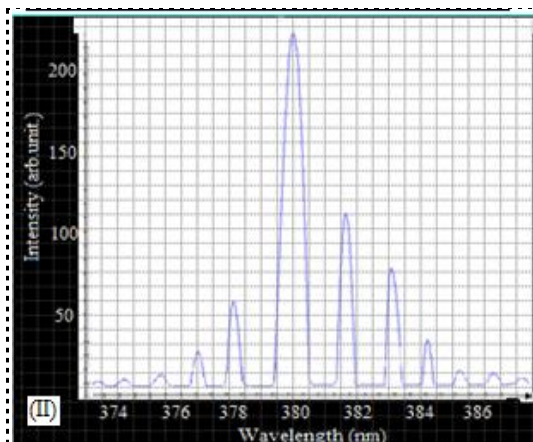


Fig IV.18: spectre de la diode laser ZnO : signal modulé en fréquence.

## References

- [1] Y.F. Chen, D. Bagnall, T. Yao, Mater. Sci. Eng. B 75 (2000) 190.
- [2] T. Minami, S. Ida, T. Miyata, Thin Solid Films 416 (2002) 92.
- [3] P.K. Nayak, J. Yang, J. Kim, S. Chung, J. Jeong, C. Lee, Y. Hong, J. Phys. D Appl. Phys. 42 (2009) 035102.
- [4] Z. Ben Ayadi, L. El Mir, K. Djessas, S. Alaya, Mater. Sci. Eng. C 28 (2008) 613.
- [5] J.C. Manificier, J. Gasiot, J. Fillard, J. Phys. E Sci. Instrum. 9 (1976) 1002
- [6] M.H. Hong, Z.B. Wang, B.S. Lukyanchuk, L.S. Tan, T.C. Chong, J. Laser Micro Nanoeng. 1 (2006) 61
- [7] G. Hernandez, Fabry-Perot Interferometers, Cambridge, Cambridge University Press, 1986 .
- [8] Photonic Crystals - Physics, Fabrication and Applications., Springer, 2004
- [9] M.L. Cohen, J.R. Chelikowsky, Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors, Springer, Berlin, 1988 .
- [10] S. Massidda, R. Resta, M. Posternak, A. Baldereschi, Phys. Rev B 52 (1995) R16977
- [11] R.A. Abdullah ,K. Ibrahim 2010 Optoelectronics and Advanced Materials–Rapid Communication 4 568
- [12] Jeffrey O. White, George Rakulene, Carl Mungen 2011 ARL-TN0451 1 12
- [13] Safwat W.Z. Mahmoud 2007 Egypt Journal Solids 30 277
- [14] M. Aleshams 2009 Progress In Electromagnetic Research 8 121
- [15] H.K. Liang, S. F. Yu and H.Y. Yang (2010) Applied Physics letters 97 241107
- [16] Matthew Lam, Ben Lunderwille, Matthew Von Schilling Applied Sciences 459 University of British Colombia
- [17] Vitezslav Jerabek, Ivan Huttel 2011 Radioengineering 20 486

- [18] Linh V.T. Nguyen 2002 Systems Sciences Laboratory DSTO RR02
- [19] Krishna Myneni. Semiconductor 2011 Laser Rate Equation Solver 44 **1** 37
- [20] Thomas Erneux, Evgeny A.Viktorix and Paul Mandal 2007 Physical Review **A76** 0238
- [21] Ovidio H. Anton, Dinesh Patel Carmen S. Menoni, Jeng-Ya Yeh, T.T. Van Roy, L.J. Mawst J.M.Pikal and Nelson Tansu 2005 Quantum Electronic **11** 1079
- [22] Asier Villafranca, Javier Lasobras and Ignacio Garcès Member, IEEE. TOYBA Lab. A.University of Zaragoza, PT Walqa, Ed. 1 22197 30 Janv-2Fev 2007 6th Spanish Conference on Electronic Devices
- [23] Sheng Chu, Guoping Wang , Weihang Zhou, Yuqing Kong, Lin Li, Jingjian Ren and Jianlin .Liu 2011 Nature Technology Doi:10.1038 **6** 506
- [24] Sheng Chu ,Mario Olmedo, Zheng Yang , Jieying Kong and Jianlin Liu 2008 Applied Physics Letters **93** 181106

## Conclusion générale

Notre travail sur le composé ZnO a nécessité un effort considérable pour développer quatre chapitres ayant permis de comprendre les structures cristallines des composés semi-conducteurs II-VI ; la possibilité de créer par leur dopage en type P et en type N une jonction P-N très utilisée pour l'optoélectronique que se soit pour la réalisation d'une diode photoluminescence ou d'une diode laser. Les techniques de contact ohmique pour les semi-conducteurs de type P et de type N ont été aussi étudiés, ce qui nous a permis de comprendre la complexité du contact ohmique.

Le confinement optique par l'utilisation du composé II-IV MgO a été lui aussi la technique utilisée pour faire varier l'indice de réfraction dans le composé mixte  $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  par la variation de la concentration de Mg en fonction du paramètre x.

La théorie du laser à semi-conducteur a été un outil efficace pour la modélisation d'une diode laser à semi-conducteur à base du matériau ZnO. Cette théorie basée sur les équations paramétriques du laser à semi-conducteur nous a permis de simuler le fonctionnement d'une diode laser dont la région active est à base de matériau ZnO avec sa longueur d'onde d'émission centrée sur 380 nm dont ces multiples applications technologiques ont été citées dans ce travail. De plus les oscillations du courant d'injection utilisé pour le pompage a été aussi le signal de codage de la diode laser. Ceci permet d'utiliser cette diode laser dans les techniques de télécommunication par fibre optique. Notons que les résultats de notre simulation sont comparables aux résultats expérimentaux obtenus sur une diode laser à base du semi-conducteur II-VI ZnO.

Enfin, ce travail nous a permis de nous familiariser avec les matériaux II-VI de bon marche et leur inévitable concurrence des composé III-V dans le domaine très demandé de l'optoélectronique.

Ce travail nécessite une continuité et je suis très intéressé à le poursuivre dans le future si l'occasion me sera offerte en vue de cerner certaines données numériques permettant d'approfondir nos résultats de simulation et de passer ensuite à une réalisation d'un prototype expérimental.