

ETUDE DE L'EFFET TUNNEL DANS UNE HETEROSTRUCTURE SEMI-CONDUCTRICE ZnO / (Zn,Mg)O

PROJET REALISE PAR : Souad BENCHARIF

Marwa GARSI

SOUS LA DIRECTION DE : Jean-Michel CHAUVEAU

Maxime HUGUES

AU CENTRE DE RECHERCHE SUR L'HETERO-EPITAXIE ET SES APPLICATIONS

SOMMAIRE

Introduction	2
I. Oxyde de zinc : généralités	3
II. Transmission	4
III. Puits et niveaux d'énergies	7
Conclusion	9
Remerciements	9
Références	9

Introduction

L'effet tunnel est l'un des phénomènes les plus étudiés en mécanique quantique. Ce phénomène est à l'origine de techniques de caractérisation de pointe telle que le microscope à effet tunnel mais aussi de nombreux composants dont la diode à effet tunnel résonnant ou le laser à cascades quantiques.

L'effet tunnel se traduit par une probabilité non nulle qu'une particule traverse une barrière de potentiel dont l'énergie est plus grande que celle de cette particule. Cette probabilité est non-nulle lorsque la barrière est suffisamment fine (épaisseur de l'ordre de quelques nanomètres). On parle également d'effet tunnel résonnant dans le cas d'un puits de potentiel (succession de deux barrières de potentiel). Il y a résonance, et donc transfert à travers la structure, lorsque l'énergie de la particule incidente est égale à l'énergie d'un des états discrets du puits quantique.

De telles structures peuvent être réalisées en associant des semi-conducteurs d'énergie de bande interdite (gap) différentes. Elles sont fabriquées à l'aide de techniques d'épitaxie permettant de déposer des matériaux couche atomique par couche atomique. Il est ainsi possible de contrôler précisément l'épaisseur des barrières et du puits de potentiel. Dans le cadre de notre projet nous avons travaillé sur des structures puits/barrières ZnO/(Zn,Mg)O pour lesquelles ce type de phénomène n'a jusqu'alors jamais été étudié .

Dans ce rapport, nous commencerons par présenter les propriétés du matériau au cœur de notre étude: le ZnO. Nous nous intéresserons par la suite au comportement des électrons à travers notre structure. Pour ce faire, nous avons décidé d'orienter notre étude sur deux aspects fondamentaux, à savoir:

- Une barrière (Zn,Mg)O simple formée par la juxtaposition de couches de ZnO/(Zn,Mg)O / ZnO.
- Le puits quantique formé par une couche fine de ZnO insérée entre une double barrière de (Zn,Mg)O.

Dans le premier cas, nous allons nous intéresser au passage d'un électron par effet tunnel à travers cette barrière. Grâce à un modèle analytique nous pourrions déterminer les paramètres influant sur la transmission des électrons à travers une barrière (Zn,Mg)O. Dans le second cas nous nous focaliserons sur l'étude des niveaux d'énergie dans le puits de potentiel. Pour cela nous étudierons expérimentalement et théoriquement la position des niveaux confinés en fonction de l'épaisseur du puits quantique.

I. Oxyde de zinc : généralités

Le matériau ZnO se trouve à l'état naturel sous forme de « Zincite » (Fig. 1.1 a,b). Il peut aussi être synthétisé de manière artificielle sous forme massive (figure n°1.1 c).

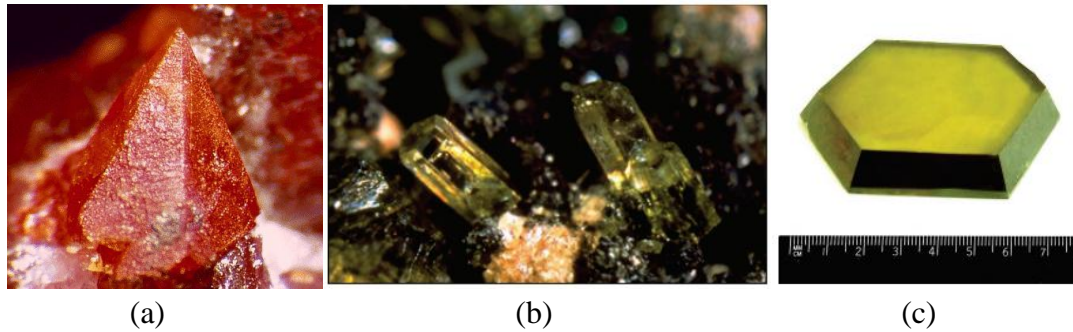


Figure 1.1 – Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et (b) et provenant de synthèse hydrothermal (c). Sa couleur varie suivant les impuretés qu'il contient : sa couleur rouge par exemple, est due à la présence de manganèse au sein du matériau ; pur, il est transparent.[1]

L'oxyde de zinc est un matériau polyvalent occupant une place de choix dans des domaines très différents. Par exemple, sa capacité à absorber les rayons UV fait de lui un composé très présent dans l'industrie pharmaceutique (crèmes solaires). Il est aussi utilisé dans l'industrie du pneu comme catalyseur de la vulcanisation. Enfin, grâce aux progrès des techniques d'élaboration des semi-conducteurs il est devenu possible de réaliser des structures de très bonne qualité en couches minces ou sous forme de nanostructures. Cela fait de l'oxyde de zinc (et ses alliages), un matériau très prometteur en optoélectronique, en électronique du spin mais aussi pour la réalisation de capteurs en tout genre. Sa large bande interdite directe (3,3 eV à température ambiante) et sa forte liaison excitonique (60meV), permettent d'envisager des dispositifs aux propriétés d'émissions améliorées à température ambiante, voir même jouer un rôle au sein du marché de l'éclairage de demain.

Au niveau structural, l'oxyde de zinc est un cristal de forme wurtzite, composé d'un réseau hexagonal et d'un motif de deux atomes (zinc et oxygène) sur chaque nœud du réseau (figure 1.2).

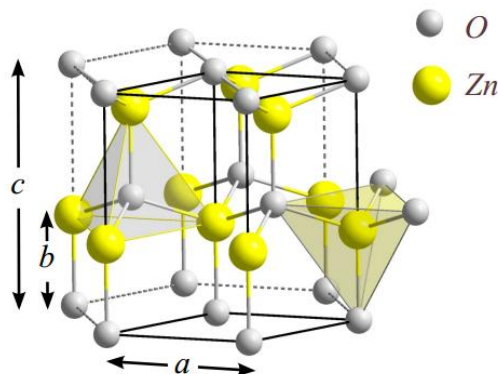


Figure 1.2 - Structure cristalline du ZnO avec pour paramètres de maille : $a = 3,250 \text{ \AA}$ et $c = 5,207 \text{ \AA}$.

Afin de réaliser une barrière tunnel, il est nécessaire de combiner deux matériaux avec des largeurs de bande interdite différentes. On forme alors une hétérostructure. Il est possible d'obtenir cela en fabriquant un alliage à base de (Zn,Mg)O dans lequel on remplace lors de la croissance une partie des atomes de Zn par des atomes de Mg. On forme ainsi un alliage (Zn,Mg)O dont l'énergie de bande interdite augmente d'environ 20meV/%Mg (par rapport au ZnO).[2]

Le tableau 1.1 résume les principales propriétés du ZnO ainsi que du MgO avec lequel on réalisera l'alliage (Zn,Mg)O.

	ZnO	MgO
E_g (eV)	3,3	7,8
m_e (m_0)	0,28	0,35
m_+ (m_0)	0,78	1,60 [001], 2,77 [111]
a (Å)	3,25	4,2
c (Å)	5,207	-
Structure stable du cristal	Wurtzite	Cubique

Tableau 1.1 : Propriétés principales du ZnO et du MgO. [3] avec E_g l'énergie de bande interdite, m_0 la masse de l'électron libre, m_e la masse effective de l'électron dans le matériau et m_+ la masse effective des trous dans le matériau.

II. Transmission

Dans cette partie, nous détaillons l'étude de l'effet tunnel à travers une simple barrière. Pour cette étude, nous considérons la structure : ZnO / (Zn,Mg)O /ZnO, illustrée sur la figure 2.1.

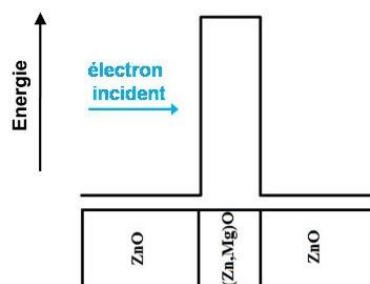


Figure 2.1 : Barrière de potentiel créée par l'association de semi-conducteurs : ZnO/(Zn,Mg)O/ZnO

Pour une structure qui présente une telle géométrie, le coefficient de transmission d'un électron à travers la barrière de potentiel s'exprime tel que [4] :

$$T(E) = \frac{1}{1 + \frac{V_0^2}{4E(V_0 - E)} \operatorname{sh}^2\left(\frac{a}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)}\right)} \quad (II.1)$$

Avec E l'énergie de l'électron, V_0 la hauteur de barrière, a sa largeur et m_e la masse de l'électron. Les détails du calcul permettant d'arriver à cette équation seront explicités sur le site internet.

L'étude de l'influence de l'ensemble des paramètres sur le coefficient de transmission est importante. En effet, elle nous permettra de mettre en évidence les paramètres pertinents à prendre en considération lors de la fabrication des futures structures. Nous avons donc écrit un programme de simulation qui nous aidera à visualiser la façon dont ce coefficient évolue en fonction des variables qui caractérisent ces structures à simple barrière.

Afin de tester notre programme, nous l'avons d'abord appliqué à un système de matériau ayant déjà été largement étudié et dont la modélisation a été maintes fois reportée dans la littérature. Pour cela, nous avons utilisé le couple de matériaux GaAs/AlGaAs. L'évolution obtenue par notre simulation (figure 2.2.a) est similaire à celle fournie par les logiciels prévus pour ce type de calcul (figure 2.2.b), ce qui valide notre programme.

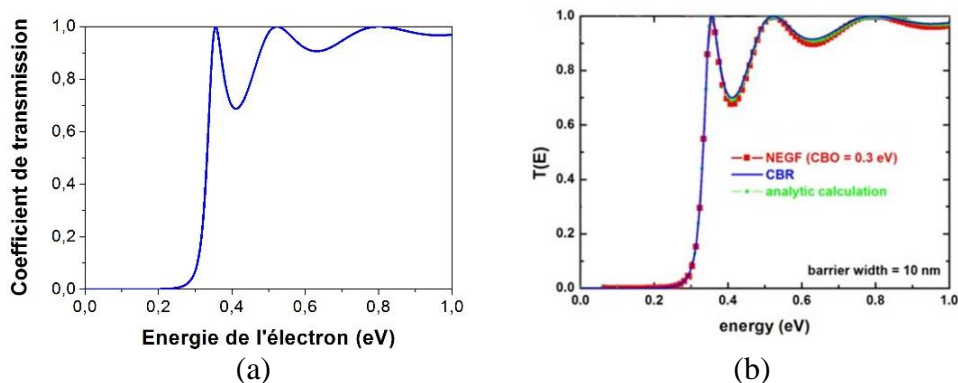


Figure 2.2 : Coefficient de transmission d'un électron à travers une barrière simple en fonction de son énergie – Cas du GaAs/AlGaAs. Comparaison du résultat obtenu par notre simulation numérique (a) avec celui obtenu par les méthodes CBR et NEGF (b) [5].

Nous avons ensuite adapté le programme à notre structure ZnO/ (Zn,Mg)O en modifiant l'un des paramètres propres au matériau : la masse effective de l'électron (cf section I).

L'équation 2.1 montre que différentes variables entrent en jeu dans le calcul du coefficient de transmission : l'épaisseur du puits, l'énergie de l'électron ou encore la hauteur de barrière. Nous avons reporté en figure 2.3 l'influence de deux paramètres sur le coefficient de transmission : l'épaisseur et la hauteur de la barrière de potentiel.

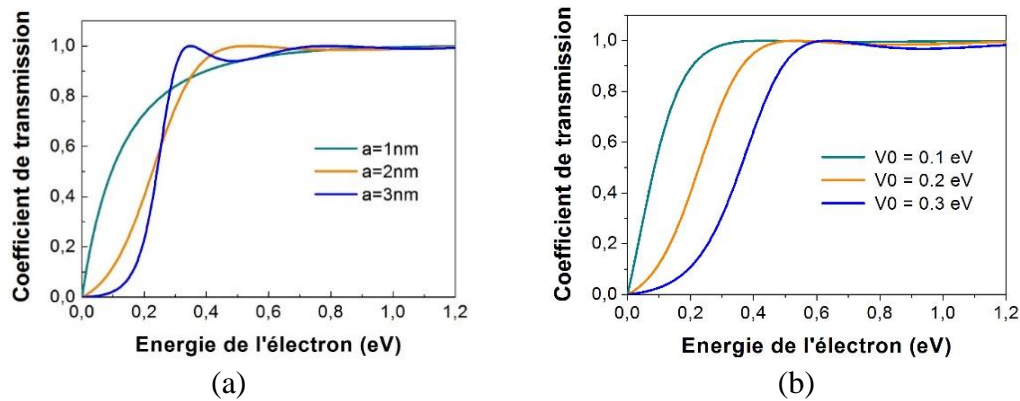


Figure 2.3 : Transmission d'un électron à travers une barrière de potentiel en fonction de son énergie. Cas du ZnO/(Zn,Mg)O – Variation de sa largeur avec $V_0 = 0,2$ eV (a) ; Variation de sa hauteur avec $a = 2$ nm (b).

De manière globale, la figure 2.3.a indique que plus la barrière est large, plus la transmission d'un électron avec une énergie donnée sera faible. Lorsque l'épaisseur de la barrière est de 3nm, très peu d'électrons arrivent à la traverser (coefficient proche de 0 lorsque l'énergie est inférieure à 0.2eV). Lorsque l'épaisseur est inférieure à 3 nm nous voyons que le coefficient de transmission n'est plus nul pour des énergies inférieures à la hauteur de barrière. La probabilité d'effet tunnel augmente même considérablement pour la barrière de 1nm d'épaisseur. Au-delà de l'énergie de la barrière (0.2 eV), nous observons sur la barrière la plus épaisse, des oscillations liées à un phénomène de réflexion quantique (encore plus clairement visible sur la figure 2.2 avec une barrière de 10nm).

La figure 2.3.b indique quant à elle une diminution du coefficient de transmission lorsque la hauteur de barrière augmente ; dans ce cas de figure, il faudra fournir plus d'énergie à l'électron pour qu'il puisse traverser la barrière. Plus précisément, lorsque la hauteur de la barrière est de 0.3 eV, la probabilité d'effet tunnel est faible mais non négligeable (jusqu'à 30% des électrons peuvent passer). Elle peut cependant être doublée pour une hauteur de 0.1eV. Au-delà de l'énergie de barrière (V_0), nous remarquons également des variations liées à un phénomène de réflexion quantique mais beaucoup plus faibles que précédemment (figure 2.3.a), en parfait accord avec la faible épaisseur de barrière utilisée pour cette simulation (2nm).

Enfin, nous pouvons noter que le coefficient de transmission est très sensible à l'épaisseur et à la hauteur de barrière (qui est directement liée à la composition en Mg de l'alliage). Ces structures vont donc nécessiter une maîtrise extrême (à la monocouche atomique près) lors de leur élaboration. Cette tâche est d'autant plus ardue que nous venons de voir que les barrières doivent être très fine (inférieure à 3nm) si l'on souhaite bénéficier d'un effet tunnel.

III. Puits et niveaux d'énergies

Nous allons maintenant nous intéresser au cas d'un puits de potentiel obtenu en insérant un matériau de plus petit gap (ZnO) entre deux barrières de potentiel (Zn,Mg)O. Le diagramme de bandes [bande de conduction (BC) et bande de valence (BV)] de ce type de structure est représenté sur la figure 3.1.a. La faible dimension de ce puits de potentiel (i.e. quelques nanomètres) engendre l'apparition de niveaux d'énergie discrets dans le puits.

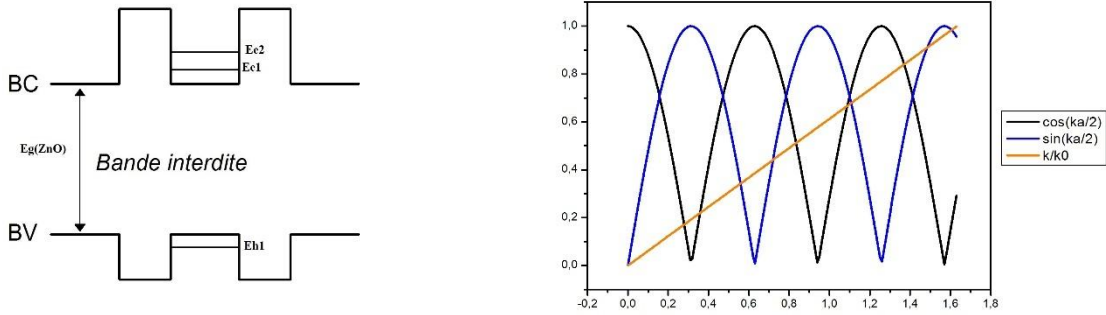


Figure 3.1 Puits de potentiel et niveaux discrets d'énergie occupés par les électrons (E_e) et par les trous (E_h) (a). Détermination graphique des états discrets d'énergie dans un puits fini dans le cas du ZnO, pour $k = 1.63 \text{ nm}^{-1}$ et un puits de largeur $a = 10 \text{ nm}$ (b)

L'équation de Schrödinger à laquelle est soumis un électron piégé dans le puits est la suivante [6]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) - (V_0 + E) \psi(x) = 0 \quad (\text{III.1})$$

En introduisant les quantités κ , k , et k_0 telles que:

$$E = -\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m} \quad V_0 + E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad V_0 = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m}$$

Et en prenant en considération les conditions aux limites et la normalisation de la fonction, on retrouve facilement deux types de solutions, reliant l'énergie de la particule et l'épaisseur du puits a :

$$\text{Solutions paires:} \quad |\cos(ka/2)| = k/k_0 \quad (\text{III.2})$$

$$\text{Solution impaires:} \quad |\sin(ka/2)| = k/k_0 \quad (\text{III.3})$$

Pour résoudre ces équations nous avons écrit un programme Matlab (dont le détail sera précisé sur le site web) et nous avons obtenu la courbe de la figure 3.1.b. Les solutions sont données par les intersections entre la droite et les fonctions sinusoidales. Ces équations étant satisfaites que pour certaines valeurs de k , donc de E , on peut parler de quantification des

niveaux d'énergie ou encore d'états discrets d'énergie.

Maintenant que l'on connaît la position des niveaux d'énergie dans le puits, nous pouvons calculer l'énergie correspondante au passage d'un électron du premier état discret de la BC au premier état discret de la BV:

$$E = E_g + E_{e1} + E_{h1} \quad (III.4)$$

avec E_g l'énergie de la bande interdite du matériau formant le puits, E_{e1} l'énergie du premier état discret des électrons et E_{h1} l'énergie du premier état discret des trous.

Nous répétons le calcul pour des puits d'épaisseurs différentes et nous obtenons ainsi la variation théorique de l'énergie de transition E en fonction de l'épaisseur du puits (figure 3.2.a). En parallèle nous avons mesuré expérimentalement l'énergie de cette transition, en utilisant la technique de photoluminescence (plus de détails sur le site web) (figure 3.2.b). Afin d'observer l'influence de l'épaisseur du puits quantique nous avons répété la mesure sur une série d'échantillons pour lesquels seule l'épaisseur du puits variée.

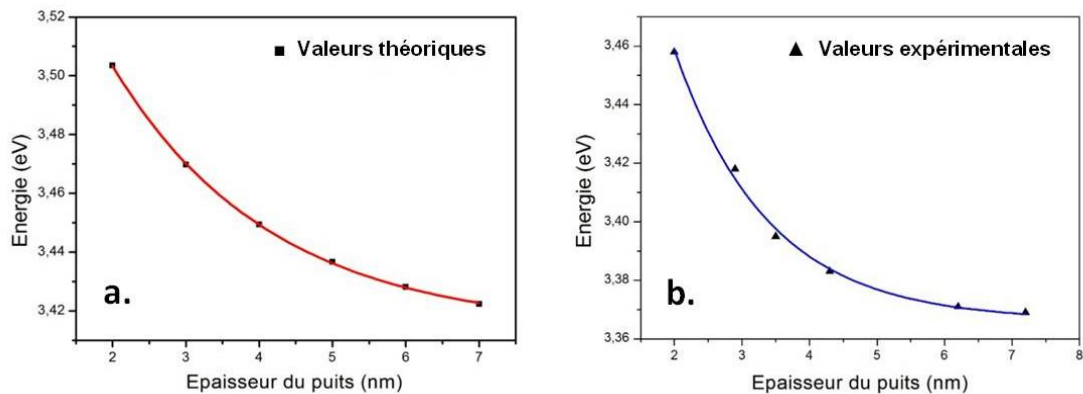


Figure 3.2 Énergie la transition entre le premier état quantifié dans la bande de conduction et le premier état quantifié dans la bade de valence en fonction de l'épaisseur du puits (comparaison entre (a) la simulation numérique et (b) la courbe expérimentale)

Nous remarquons que l'énergie de transition dépend grandement de l'épaisseur du puits; elle diminue lorsque l'épaisseur augmente. La figure 3.2 nous montre que les deux courbes ont la même allure, bien que nous puissions souligner une légère différence sur les valeurs de l'énergie de transition (environ 40meV) pour une même épaisseur. Ceci peut être expliqué par le fait que dans le calcul théorique, l'énergie de liaison excitonique n'a pas été prise en compte (celle-ci nécessitant un calcul beaucoup plus complexe).

Conclusion

Il a été vu que le travail sur les hétérostructures semi-conductrices ZnO / (Zn,Mg)O ouvre de nouvelles possibilités dans de nombreux domaines dont celui de l'optoélectronique.

Le but principal de notre projet étant d'étudier l'effet tunnel résonnant dans ces hétérostructures, l'objet de ce document a été de mettre l'accent sur l'étude des paramètres affectant celui-ci.

Dans un premier temps, nous avons regardé quelle est l'influence des différentes variables structurales sur la transmission des électrons à travers une simple barrière. Lors de cette analyse, nous avons établi qu'il fallait travailler avec de très fines barrières (d'une épaisseur proche de 1nm) afin d'obtenir une probabilité de passage par effet tunnel non nulle.

Dans un second temps, nous avons étudié la variation de l'énergie de transition entre les niveaux confinés dans un puits de potentiel, en fonction de l'épaisseur de celui-ci. Nous avons ainsi pu fournir une modélisation des puits quantiques ZnO permettant de prévoir l'énergie de la transition entre les niveaux confinés dans le puits. Notre modélisation a été validée par les résultats expérimentaux (mesure de photoluminescence). Cette modélisation représente une brique de base qui permettra de définir et/ou de prédire la position précise des niveaux confinés dans la bande de conduction ce qui facilitera grandement le design et la compréhension des caractéristiques des diodes tunnel résonnantes ZnO/ZnMgO qui seront très prochainement réalisées au CRHEA.

Remerciements

Nous remercions en premier lieu M. Jean-Yves DUBOZ , directeur du CHREA, pour nous avoir permises d'effectuer notre projet au sein du laboratoire.

Ensuite, nous tenons tout particulièrement à remercier nos encadrants M. Jean-Michel CHAUVEAU et M. Maxime HUGUES qui se sont montrés très disponibles et à l'écoute tout le long du semestre. Ils ont fait de ce projet une expérience tant agréable qu'enrichissante. Enfin, nous remercions l'ensemble du personnel du laboratoire pour leur accueil et leur sympathie.

Références

- [1] S.Brochen – Thèse de doctorat de l'université de Grenoble.
- [2] Th.Gruber et al –Appl. Phys. Lett. 84, 5359 (2004).
- [3] C.Jagdish and S.J. Pearton – Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures, ELSEVIER.
- [4] H.Mathieu – Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, DUNOD.
- [5] Nextnano3 – 1D tutorial Transmission coefficient, www.nextnano.com .
- [6] E.Rosencher and B.Vinter – Optoélectronique 2^{ème} édition, DUNOD.