



**HAL**  
open science

## Pyroélectricité du sulfure de zinc en couches minces

Gérard Marchal

► **To cite this version:**

Gérard Marchal. Pyroélectricité du sulfure de zinc en couches minces. *Journal de Physique*, 1970, 31 (8-9), pp.779-782. 10.1051/jphys:01970003108-9077900 . jpa-00206980

**HAL Id: jpa-00206980**

**<https://hal.science/jpa-00206980>**

Submitted on 4 Feb 2008

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

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

# PYROÉLECTRICITÉ DU SULFURE DE ZINC EN COUCHES MINCES

par Gérard MARCHAL

Laboratoire d'Electronique et de Physique du Solide de l'ENSEM, Nancy

(Reçu le 22 janvier 1970, révisé le 21 avril 1970)

**Résumé.** — On a mis en évidence un effet pyroélectrique sur des couches minces de ZnS évaporées sous vide. Les variations de la tension et du courant pyroélectrique avec la température ont été interprétées à l'aide d'un schéma électrique équivalent. Le coefficient pyroélectrique moyen est égal à  $5 \times 10^{-5} \mu\text{Cb}/\text{cm}^2 \cdot ^\circ\text{K}$  dans le domaine de températures 77 °K-400 °K. Cette valeur a été comparée à celle déterminée sur des monocristaux puis à celle calculée à partir des coefficients piézoélectriques. L'écart obtenu (une puissance de 10) entre ces différentes évaluations du coefficient pyroélectrique du ZnS pourrait être dû à la présence de deux phases cristallines dans les couches.

**Abstract.** — A pyroelectric effect has been obtained on vacuum deposited ZnS thin films. Pyroelectric voltage and current variations have been analyzed with an equivalent circuit. The average pyroelectric coefficient of  $5 \times 10^{-5} \mu\text{Cb}/\text{cm}^2 \cdot ^\circ\text{K}$  was observed over the temperature range from 77 °K to 400 °K. The experimental results have been compared to values observed on single crystals and to those computed from piezoelectric coefficients. The difference between these values (one decade) should be ascribed to the coexistence of two crystalline phases in thin films.

**I. Introduction.** — Le sulfure de zinc cristallise sous deux formes, l'une cubique (sphalérite) appartient à la classe  $\bar{4}3m = T_d$ , l'autre hexagonale (wurtzite) appartient à la classe  $6mm = C_{6v}$ . Si les deux classes sont piézoélectriques, seule, la wurtzite est pyroélectrique et de ce fait possède une polarisation spontanée parallèle à l'axe  $c$  [0001].

La pyroélectricité de la wurtzite est l'apparition d'une polarisation sur les faces (0001) et (000 $\bar{1}$ ) d'un cristal soumis à une variation de température. Elle fut mise en évidence sur un cristal naturel de ZnS par Friedel [1] mais à notre connaissance, c'est la première fois qu'un tel effet est signalé sur des couches minces.

**II. Procédé expérimental.** — Le sulfure de zinc est déposé par évaporation thermique sur une lame de silice entre deux contacts métalliques eux-mêmes évaporés [2]. Les lames de silice portant les condensateurs ainsi réalisés sont collées à la pâte à l'argent contre un four en cuivre destiné à produire des vitesses d'échauffement constantes et comprises entre 0,1 et 2,5°/s depuis 77° K et jusqu'à 500 °K. Durant l'échauffement, un électromètre Keithley 610 B est branché aux bornes de la couche et indique la variation de la tension, de la charge ou du courant dans l'échantillon. Afin d'éliminer les charges de polarisation qui apparaissent au cours du refroidissement, les électrodes sont reliées par une résistance de 10  $\Omega$ .

**III. Résultats.** — La figure 1 présente la variation de la tension pyroélectrique avec la température d'une

couche mince de ZnS pour différentes vitesses d'échauffement  $b$ . La tension pyroélectrique passe par un maximum dont la position et l'amplitude dépendent de la conductivité de la couche comme nous le verrons dans la discussion. Notons que la pente des courbes est identique quelle que soit la vitesse d'échauffement.

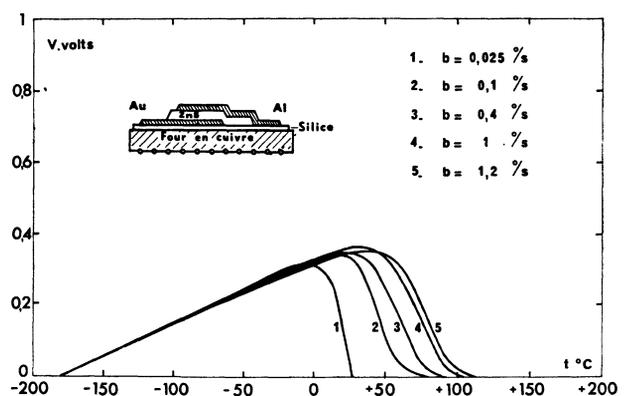


FIG. 1. — Tension pyroélectrique en fonction de la température pour plusieurs vitesses d'échauffement.

Si, au lieu de mesurer la tension qui apparaît aux bornes de la couche, nous mesurons le courant pyroélectrique, nous obtenons la série de courbes présentées figure 2. Le courant pyroélectrique est sensiblement proportionnel à la vitesse d'échauffement utilisée.

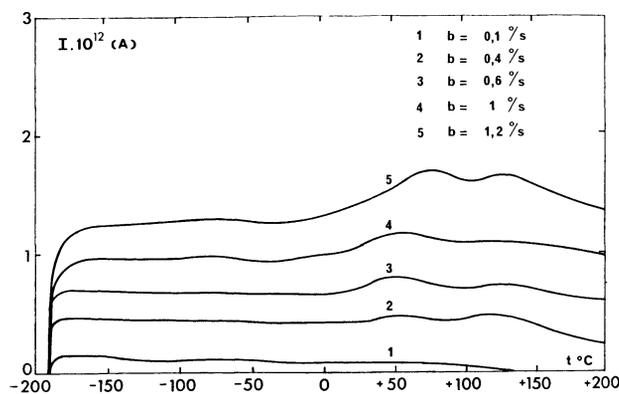


FIG. 2. — Courant pyroélectrique en fonction de la température pour plusieurs vitesses d'échauffement.

**IV. Discussion.** — Les variations de la tension pyroélectrique avec la température sont comparables à celles trouvées par Toole et Henisch [3] sur des cristaux de ZnS. Les résultats obtenus sur nos couches peuvent être interprétés en utilisant le schéma équivalent donné par ces auteurs : la couche mince de ZnS est considérée comme un générateur de courant  $i$  débitant dans sa résistance interne  $R$  et dans le circuit extérieur de mesure :

$$i = pbS \quad (1)$$

où  $p$  est le coefficient pyroélectrique,

$b$  est la vitesse d'échauffement et s'exprime en degré/seconde,

$S$  est la surface de l'échantillon.

La relation (1) indique que, pour une vitesse d'échauffement constante, le courant pyroélectrique doit demeurer constant si le coefficient pyroélectrique varie peu dans le domaine de température étudié.

La tension pyroélectrique est donnée par la relation suivante :

$$V = \frac{pS}{C} \cdot \Delta T \quad (2)$$

où  $C$  désigne la capacité équivalente de l'ensemble (couche et circuit de mesure). La pente de la courbe  $V = f(\Delta T)$  est donc indépendante de la vitesse d'échauffement utilisée. Cependant, cette relation ne prévoit pas de maximum de la tension pyroélectrique. Ce maximum peut être interprété très simplement en considérant la variation de la conductivité électrique de l'échantillon avec la température. En effet, on peut montrer [3] que la tension pyroélectrique passe par un maximum  $V_m$  lorsque la relation suivante est vérifiée :

$$\sigma_{T_m} \cdot V_m = pbd \quad (3)$$

où  $\sigma_{T_m}$  représente la conductivité de la couche de ZnS et  $V_m$  la tension pyroélectrique pour  $T = T_m$ , température du maximum. Dans cette relation,  $d$  désigne l'épaisseur de la couche de ZnS.

La variation de la conductivité électrique d'une couche de ZnS en fonction de la température est représentée figure 3 de même que la variation de la

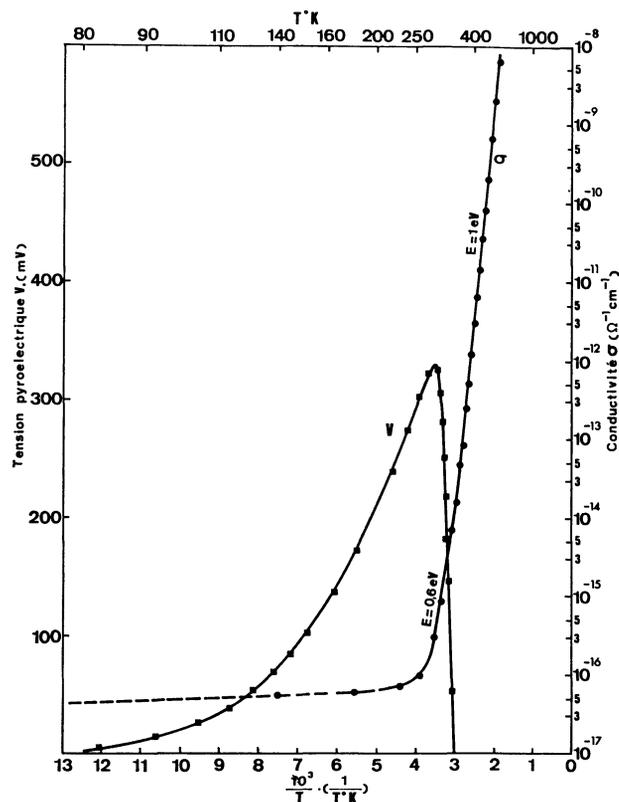


FIG. 3. — Conductivité électrique et tension pyroélectrique d'une couche mince de ZnS, en fonction de la température.

tension pyroélectrique. La tension pyroélectrique passe par un maximum à une température  $T = T_m$  au voisinage de laquelle la conductivité électrique de la couche de ZnS commence à augmenter rapidement. La figure 3 montre que cette conductivité peut être représentée par une relation de la forme

$$\sigma = A \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (4)$$

avec  $E \simeq 0,6$  eV pour  $T = T_m$ . Pour  $T < T_m$  la détermination de  $\sigma$  devient délicate, d'une part à cause des faibles courants mesurés ( $I < 10^{-14}$  A) et d'autre part en raison de la présence de la tension pyroélectrique.

L'énergie d'activation de 0,6 eV a été déterminée sur un grand nombre de couches et entraîne la diminution de la tension pyroélectrique. Cette énergie d'activation est probablement liée à la présence d'un niveau donneur profond. Ce niveau donneur pourrait provenir de la diffusion de l'électrode en aluminium dans la couche de ZnS. Ainsi nous avons constaté que pour des températures de support croissantes la conductivité électrique des couches de ZnS augmente [4] et par conséquent la position du maximum de la pyrotension se déplace vers les basses températures.

Ce déplacement du maximum de la pyrotension vers les basses températures entraîne une diminution de  $V_m$ . Ainsi pour  $T_m = 160$  °K,  $V_m = 25$  mV.

#### V. Détermination du coefficient pyroélectrique.

Le coefficient pyroélectrique des couches minces de ZnS a été déterminé à partir des relations (1) et (2) appliquées aux courbes des figures 2 et 1 respectivement. Dans ces calculs, nous avons tenu compte de la variation de la capacité des couches avec la température [5] et des capacités parasites. A ce sujet, nous signalons qu'il est préférable d'utiliser la relation (1) car elle ne nécessite pas la connaissance des caractéristiques du circuit de mesure.

Les valeurs de  $p$  obtenues sont comprises entre  $2 \times 10^{-5}$  et  $7 \times 10^{-5}$   $\mu\text{Cb}/\text{cm}^2 \cdot \text{degré}$  avec comme valeur moyenne :

$$p = 4,8 \times 10^{-5} \mu\text{Cb}/\text{cm}^2 \cdot \text{degré}.$$

Cette valeur est une moyenne dans le domaine de températures 77 °K – 400 °K mais à l'intérieur de ce domaine,  $p$  varie avec la température comme on peut le voir figure 4 pour une couche de sulfure de zinc.

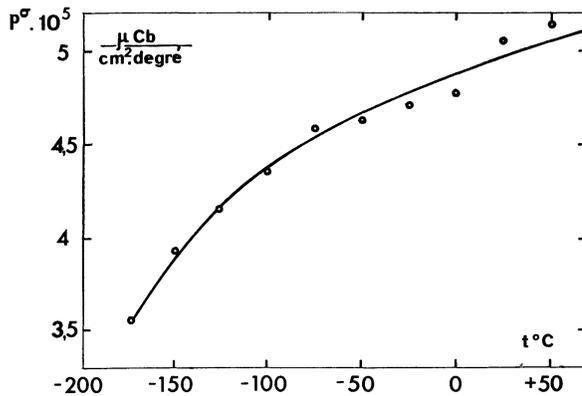


FIG. 4. — Variation du coefficient pyroélectrique à contrainte constante en fonction de la température.

La seule mesure de  $p$  que nous connaissons est celle faite par Veen [6] sur des cristaux naturels de ZnS. Cet auteur a mesuré les charges produites par un échauffement du cristal et Cady [7] par comparaison avec les mesures faites sur la tourmaline, donne

$$p = 4,33 \times 10^{-5} \mu\text{Cb}/\text{cm}^2 \cdot \text{degré}.$$

Cependant, cette valeur est suspecte [8] car elle est peut-être due à un échauffement non uniforme des cristaux de sphalérite.

En l'absence d'autres mesures de  $p$  nous pouvons faire une comparaison avec d'autres matériaux ayant la structure de la wurtzite. Pour CdS et CdSe Berlin-court et ses collègues [9] donnent respectivement  $p = 4,07 \times 10^{-4}$  et  $3,48 \times 10^{-4}$   $\mu\text{Cb}/\text{cm}^2 \cdot \text{degré}$  pour une variation de température comprise entre 77 °K et 300 °K. Heiland [10] détermine le coefficient

pyroélectrique de ZnO entre 9,7 et 420 °K et donne une valeur moyenne de  $p$  égale à  $6,8 \times 10^{-4}$   $\mu\text{Cb}/\text{cm}^2 \cdot \text{degré}$  entre 77 °K et 298 °K.

Ces résultats montrent que notre mesure de  $p$  est plus faible d'un ordre de grandeur. Nous avons donc essayé d'estimer  $p$  de deux façons différentes :

a) en mesurant  $p$  sur des monocristaux de ZnS. Ces monocristaux fournis par Eagle Picher U. S. A. possèdent de nombreux défauts et donnent une valeur de  $p$  voisine de celle de nos couches,

b) en calculant la contribution de la piézoélectricité au coefficient pyroélectrique à contrainte constante  $p_i^\sigma$  :

$$p_i^\sigma = \left( \frac{\partial P_i}{\partial T} \right)_\sigma ; E = 0$$

et

$$p_i^\sigma = p_i^e + \sum d_{ilm}^T \cdot c_{jklm}^{E,T} \cdot \alpha_{jk}^E \quad (5)$$

$p_i^e$  est le coefficient pyroélectrique à déformation constante et le second terme de la partie droite de la relation (5) représente la contribution de l'effet piézoélectrique déterminée à partir des coefficients piézo-

électriques  $d = \left( \frac{\partial P}{\partial \sigma} \right)_T$  [11], de rigidité mécanique

$c = \left( \frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon} \right)_T$  [12] et de dilatation thermique

$$\alpha = \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_\sigma \quad [13].$$

Nous obtenons ainsi une contribution de l'effet piézoélectrique  $p_3^\sigma - p_3^e = 16 \times 10^{-5}$   $\mu\text{Cb}/\text{cm}^2 \cdot \text{degré}$  comparable à celle calculée pour CdS et CdSe [9] et très supérieure à notre mesure de  $p^\sigma$ .

Les valeurs trop faibles de  $p_3^\sigma$  mesurées expérimentalement sur nos couches doivent être interprétées en tenant compte de la structure cristalline de celles-ci. En effet, pour qu'un effet pyroélectrique se manifeste, il faut que :

— les couches possèdent des cristaux de structure hexagonale,

— l'axe  $c$  de ces cristaux soit orienté perpendiculairement au support.

Or, l'étude cristallographique aux rayons X et aux électrons nous a montré que les couches très minces (400 Å) de ZnS étaient constituées en majorité de wurtzite et les couches épaisses (1  $\mu\text{m}$ ) formées en grande partie de sphalérite. Cette existence des deux structures en proportion variable pourrait rendre compte de la dispersion des valeurs de  $p$  puisque nos mesures ont eu lieu sur des couches dont les épaisseurs variaient de 3 000 à 10 000 Å. Les couches les plus minces seraient constituées en grande partie de wurtzite et la valeur de  $S$  mesurée (relations (1) et (2)) serait voisine de  $S$  réelle tandis que pour des épaisseurs croissantes le pourcentage de wurtzite diminuerait.

Nous terminerons cette étude en signalant que le

signe de la pyrotension qui apparaît au cours d'un échauffement est toujours positif sur l'électrode inférieure en contact avec le support quelle que soit la nature du métal déposé. Cette remarque suggère que l'axe  $c$  est orienté de l'électrode inférieure vers l'électrode supérieure et que le plan de base est un plan soufre.

VI. Conclusion. — Au cours de ce travail, nous

avons mis en évidence la présence d'un effet pyroélectrique sur des couches minces de sulfure de zinc évaporées sous vide. Nous avons interprété nos résultats en tenant compte de la variation de la conductivité de nos échantillons avec la température et avons essayé de déterminer le coefficient pyroélectrique du ZnS. La valeur obtenue est trop faible du fait de la présence de deux formes cristallines, une seule étant pyroélectrique.

#### Bibliographie

- [1] FRIEDEL (Ch.), *Bulletin de la Société Minéralogique de France*, 1879, **2**, 31.
  - [2] MARCHAL (G.), Thèse Doctorat ès Sciences Physiques, Nancy, 1969.
  - [3] TOOLE (J. M.) et HENISCH (H. K.), *Solid State Electronics, G. B.*, 1968, **11**, 743.
  - [4] MARCHAL (G.), à paraître.
  - [5] GUILLIEN (R.), MARCHAL (G.) et ROIZEN (S.), Trans. of the Eight Vacuum symposium and Second International Congress (Pergamon Press, New York, 1962), p. 965.
  - [6] VEEN (A. L. W. E. van der), *Zeitschrift f. Kristallogr.* 1913, **51**, 545.
  - [7] CADY (W. G.), *Proc. of the I. R. E.*, 1930, **18**, 1247.
  - [8] CADY (W. G.), *Piezoelectricity* (Dover Publications, Inc., New York, 1964), Vol. 2, p. 708.
  - [9] BERLINCOURT (D.), JAFFE (H.), SHIOZAWA (L. R.), *Phys. Rev.*, 1963, **129**, 1009.
  - [10] HEILAND (G.) et IBACH (H.), *Solid State Communications*, 1966, **4**, 353.
  - [11] KOPYAKOV (I. B.) et PADO (G. S.), *Sov. Phys. Solid State*, 1968, **9**, 1707.
  - [12] DE KLERK (J.), *J. Phys. Chem. Sol.*, 1967, **28**, 1831.
  - [13] KOPYAKOV (I. B.) et SMOLENKO (L. A.), *Sov. Phys. Solid State*, 1967, **8**, 2262.
-