

X

VAN  
2262

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD  
CENTRE D'ORSAY

Pour obtenir le grade de Docteur 3ème Cycle

SPÉCIALITÉ : PHYSIQUE DES SOLIDES

par

Bernard VANDENBUNDER

Sujet de la thèse : Contribution à l'étude du Sulfure de Cadmium dopé au Lithium

Soutenue le 21 mai 1973 devant la Commission d'Examen

MM. J. FRIEDEL	Président
C. BENOIT à la GUILLAUME	Examineur
Y. MARFAING	Examineur
P. LECLERC	Examineur

## SOMMAIRE

INTRODUCTION . . . . .	1
I - PRESENTATION DU CdS. . . . .	2
I.1 - Propriétés intrinsèques. . . . .	2
I.2 - Comment se pose le problème de la compensation dans le CdS . . . . .	2
I.3 - Niveaux d'énergie dans la bande interdite du CdS	6
I.4 - Mécanisme de diffusion des porteurs. . . . .	7
II - METHODES DE CARACTERISATION DES NIVEAUX PROFONDS. . . . .	9
II.1-Statistique des électrons . . . . .	9
II.2-Cinétique de recombinaison. . . . .	10
II.3-Characterisation des pièges dans le matériau : les courbes de courants stimulés thermiquement. . . . .	11
III - ANALYSE DES RESULTATS DE TSC ET DE PHOTOCONDUCTI- VITE PUBLIES . . . . .	13
III.1 - Changements sur les courbes de TSC . . . . .	13
III.2 - Changements sur le spectre de photoconductivité	14
III.3 - Effet de la surface sur les propriétés des platelettes de CdS . . . . .	17
IV - TECHNIQUES EXPERIMENTALES . . . . .	21
IV.1 - Croissance des platelettes . . . . .	21
IV.2 - Le banc de mesure . . . . .	22
IV.3 - Préparation des échantillons. . . . .	24
V - RESULTATS EXPERIMENTAUX . . . . .	26
V.1 - Echantillons non intentionnellement dopés. . . . .	26
V.2 - Echantillons dopés au lithium. . . . .	28
VI - INTERPRETATION . . . . .	31
VI.1 - Quelques idées physiques à la base du modèle proposé . . . . .	31
VI.2 - Hypothèses sur la participation des excitons à la photoconductivité et sur le comportement de l'oxygène à la surface du CdS . . . . .	32
VI.3 - Essai d'interprétation des résultats. . . . .	33
CONCLUSION . . . . .	36
BIBLIOGRAPHIE	

*- Origine de nos résultats  
- type II dissociation des excitons de volume  
- chauffage d'un échantillon I*

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur FRIEDEL qui a accepté de présider ce jury de thèse, Messieurs BENOIT A LA GUILLAUME et MARFAING qui ont guidé cette étude et qui m'ont toujours accueilli avec bienveillance.

Je voudrais ici associer à ce travail tous ceux qui ont rendu sa réalisation possible : Messieurs GREMILLET, LECLERC et MOULIN qui m'ont permis de l'effectuer dans le service "Matériaux monocristallins" du laboratoire central de recherches de la THOMSON-CSF. Qu'ils reçoivent ici mes remerciements pour la confiance qu'ils m'ont accordée.

Je ne saurais dire en peu de mots ce que je dois à Monsieur DUGUE. Je souhaite cependant qu'il devine, derrière la banalité de ces propos, toute ma gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et qui s'est manifesté par une aide et un soutien efficace.

Cette thèse doit beaucoup aux ingénieurs et techniciens du service Matériaux. Pour les multiples suggestions et conseils qu'ils m'ont donnés et pour le temps qu'ils m'ont consacré, qu'il me soit permis d'exprimer ma reconnaissance : celle-ci, pour leur, adressée collectivement, n'en est pas moins profonde. être

## INTRODUCTION

Le vif intérêt que suscitent, depuis près d'un siècle, les propriétés du Sulfure de Cadmium a été soutenu par la promesse d'applications industrielles : parmi celles-ci, la réalisation de dispositifs électro-luminescents dans le visible. Le développement de ce projet passe par la compréhension des mécanismes qui rendent difficile l'obtention de CdS de type p par des méthodes d'élaboration à haute température.

L'abondante littérature consacrée à la caractérisation des défauts dans le CdS contient un grand nombre d'informations concernant le comportement des niveaux dans la bande interdite. Cependant, l'identification des centres associés à ces niveaux reste ambiguë. Le manque de cohérence entre les différents résultats a pu se justifier par l'utilisation de matériaux sources mal contrôlés et par la non reproductibilité des conditions de surface.

Des expériences de luminescence entreprises récemment sur un matériau mieux défini (1) ont montré que le lithium ou le sodium, en substitution du cadmium, introduisent un niveau accepteur peu profond. Selon ces mesures, le centre responsable de la compensation est un simple donneur, lithium ou sodium interstitiel, ou complexe comprenant un défaut natif : ce résultat excluant les défauts natifs isolés, double donneurs envisagés précédemment (4).

L'étude des phénomènes de transport dans le CdS est susceptible de fournir des renseignements complémentaires sur les questions que soulève encore la self compensation. Dans ce but, nous avons réalisé un ensemble de moyens de caractérisation qui permet ces mesures sur des échantillons dont la résistance est inférieure ou égale à  $10^{10} \Omega$ , en présence d'un champ magnétique et d'un éclairage monochromatique, entre 5 et 370°K.

Après avoir exposé le problème de la compensation dans le CdS, nous examinerons quelques méthodes de caractérisation que permet notre banc de mesure, les résultats obtenus par ces méthodes, les difficultés rencontrées et les interprétations avancées.

Nous montrerons comment la diffusion du lithium dans le sulfure de cadmium sous l'effet d'un éclairage à haute température modifie l'allure des spectres de photoconductivité et de courants stimulés thermiquement.

## I - PRESENTATION DU CdS

### I.1 - PROPRIETES INTRINSEQUES

Le CdS est un composé II VI semi-conducteur. Il cristallise dans un arrangement de type Wurtzite. La cellule unitaire contient deux paires d'atomes (marquées d'un double cercle sur la figure (1)). Ce réseau n'a pas de centre de symétrie, mais un axe polaire parallèle à la direction (001) nommé axe c ; le CdS est donc un cristal piézoélectrique.

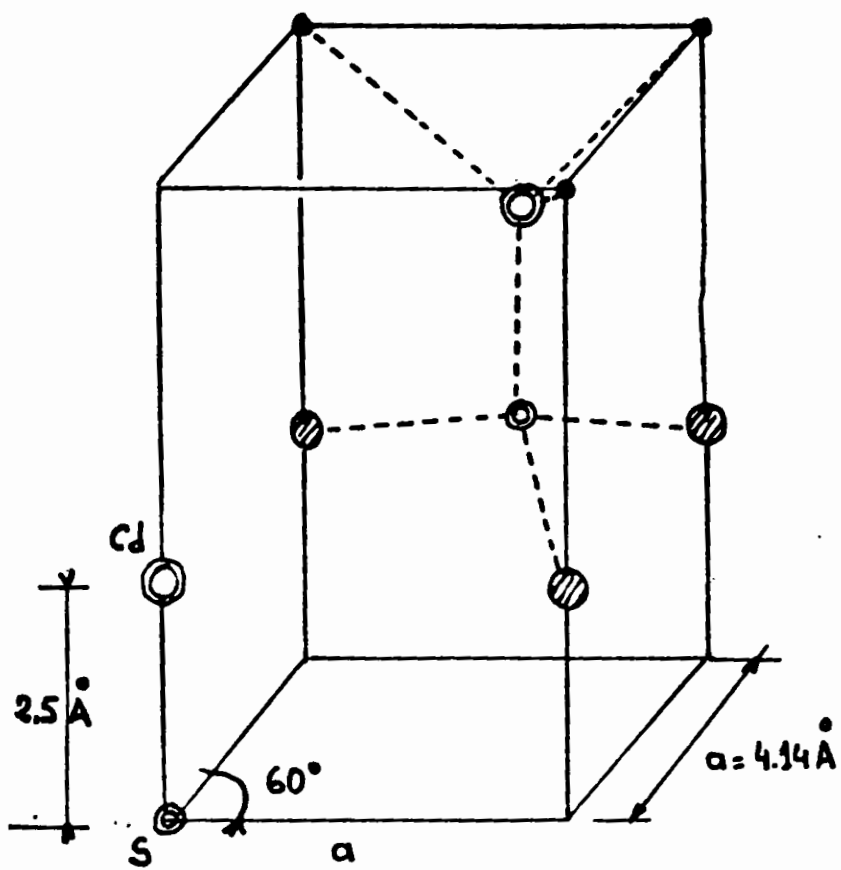
Chaque atome est relié à ses 4 voisins, placés approximativement aux sommets d'un tétraèdre. La description de la liaison CdS est difficile : la faible différence des électronégativités du Cadmium et du Soufre, la structure du cristal et le fait que la distance interatomique soit la somme des rayons covalents de Cd et S, laissent prévoir une liaison covalente. L'analyse des facteurs de structure pour la diffraction des rayons X s'interprète par une liaison ionique à 85%.

Les fonctions de Bloch qui décrivent le comportement de l'électron pour  $k=0$  sont construites à partir des orbitales 5s du Cadmium, 3p du Soufre. Le gap du CdS est un gap direct ; on peut considérer la bande de conduction isotrope. La dégénérescence de la bande de valence est levée par le champ cristallin et par l'interaction spin orbite ; la masse effective des trous dans la bande A est différente selon l'orientation de leur vecteur d'onde, parallèle ou perpendiculaire à l'axe c.

Les valeurs numériques relatives à ces propriétés du matériau sont réunies sur la figure et le tableau 1.

### I.2 - COMMENT SE POSE LE PROBLEME DE LA COMPENSATION DANS LE CdS

Avec un gap de 2,38 eV à 300° K, la concentration de porteurs intrinsèques est très faible et la conductivité du CdS est gouvernée par la présence de défauts natifs ou d'impuretés. Les méthodes de dopage à l'équilibre thermodynamique ont toujours conduit à un matériau de type n, malgré la possibilité d'y incorporer jusqu'à 30 ppm de Li ou de Na, qui se comportent, en substitution du Cadmium, comme des accepteurs peu profonds.



Structure cristalline du CdS

Fig 1

Structure electronique

S : [Ne] 3s<sup>2</sup> 2p<sup>4</sup>

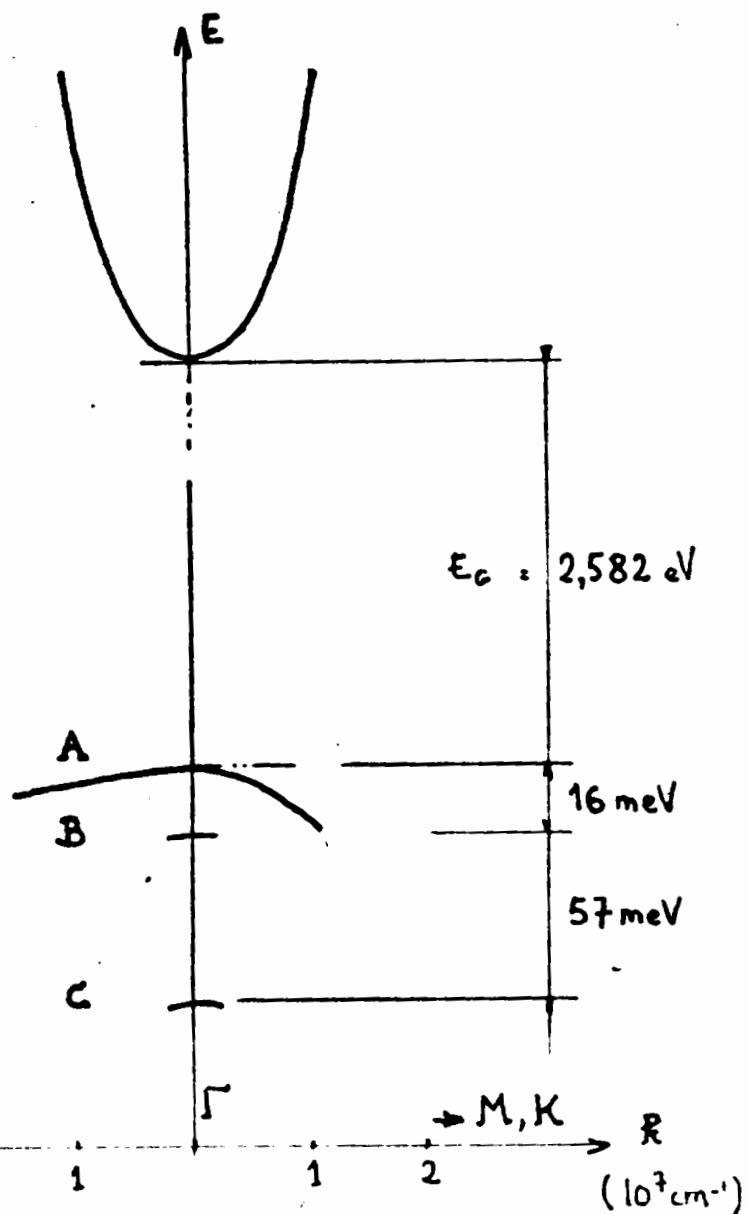
Cl : [Kr] 4d<sup>10</sup> 5s<sup>2</sup>

- rayon covalent

S : 1,02 Å

Cl : 1,48 Å

Structure de bande du CdS



Energie du gap, E<sub>g</sub>

2,42 eV à 300°K

2,582 eV à 1,6°K

$\frac{dE_g}{dT} \sim -5,2 \cdot 10^{-4} \text{ eV/°K}$

E<sub>g</sub> = 2,582 eV

masse effective [2]

- bande de conduction, isotrope :

$m_{e \parallel \text{ et } \perp}^* = 0,205 m_0$

- bande de valence A

$m_{h \parallel}^* = 5 m_0$

$m_{h \perp}^* = 0,7 m_0$

TABLEAU - 1 -

- Distance Cd - S  $\sim 2,5 \text{ \AA}$

nombre d'atomes/cm<sup>3</sup> :  $2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  1 ppm d'impuretés correspond  
à une concentration de  
 $2 \cdot 10^{16} / \text{cm}^{-3}$

A la surface, un atome adsorbé sur chaque site possible  
(monocouche) :

$$3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$$

-  $m_e^* \sim 0,2 m_0$

$N_c$ , densité effective d'états dans la bande de conduction :

$$4,35 \cdot 10^{14} T^{3/2} \text{ cm}^{-3}$$

soit  $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  à  $300^\circ\text{K}$

$3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  à  $77^\circ\text{K}$

$$v_e = \left| \frac{2 kT}{m_e^*} \right|^{1/2}, \text{ à } 300^\circ\text{K} \text{ est égal à } 10^7 \text{ cm s}^{-1}$$

-  $\epsilon$ , constante diélectrique statique  $\sim 10$

$$L_D, \text{ longueur de Debye} = \left| \frac{\epsilon_0 \epsilon kT}{ne^2} \right|^{1/2}$$

Pour  $n$ , densité de porteurs libres  $\sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$

$$L_D = 37 \mu \text{ à } 300^\circ\text{K},$$

$$L_D = 18,5 \mu \text{ à } 77^\circ\text{K}.$$

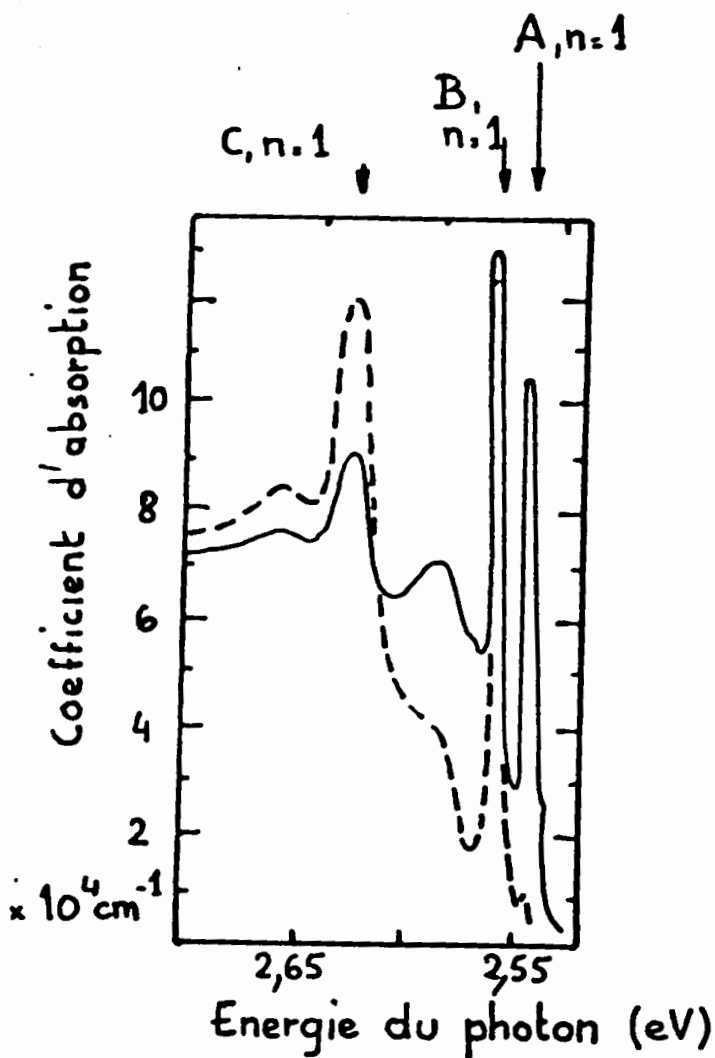
-  $\alpha^{-1}$ , inverse coefficient d'absorption dans la région excitonique  
varie de 1 à  $5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$  (maximum-minimum d'absorption), soit respec-  
tivement de 400 à 200 distances interatomiques.

-  $\epsilon = 10$   $E = \frac{e^2}{\epsilon r}$  pour  $r = 14 \text{ \AA}$ ,  $E = 0,1 \text{ eV}$ .

Fig n° 2

Spectre d'absorption d'une  
 plaquelette de C/S, à 77°K

[43]

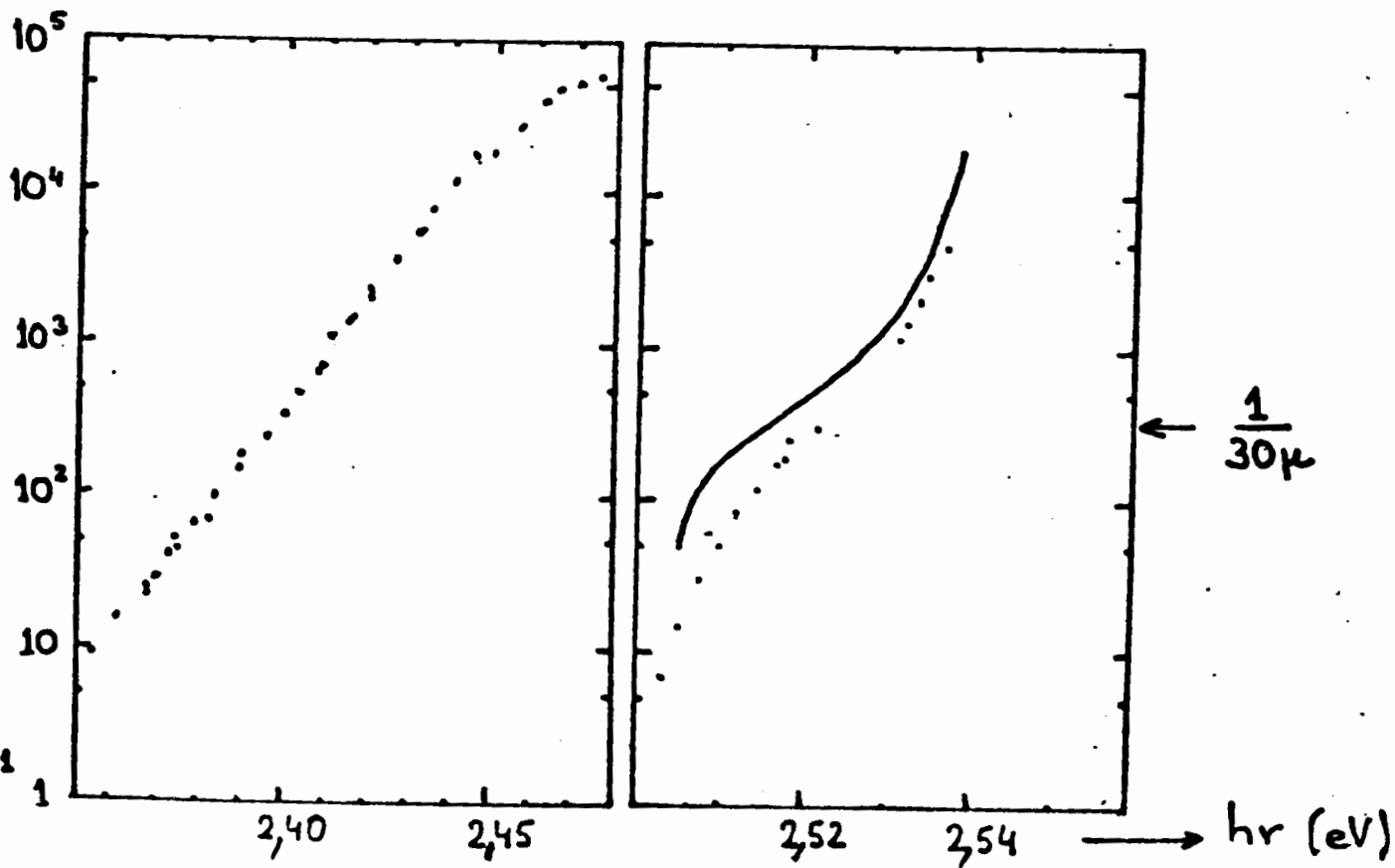


--- E || c

— E ⊥ c

A 300°K

A 86°K

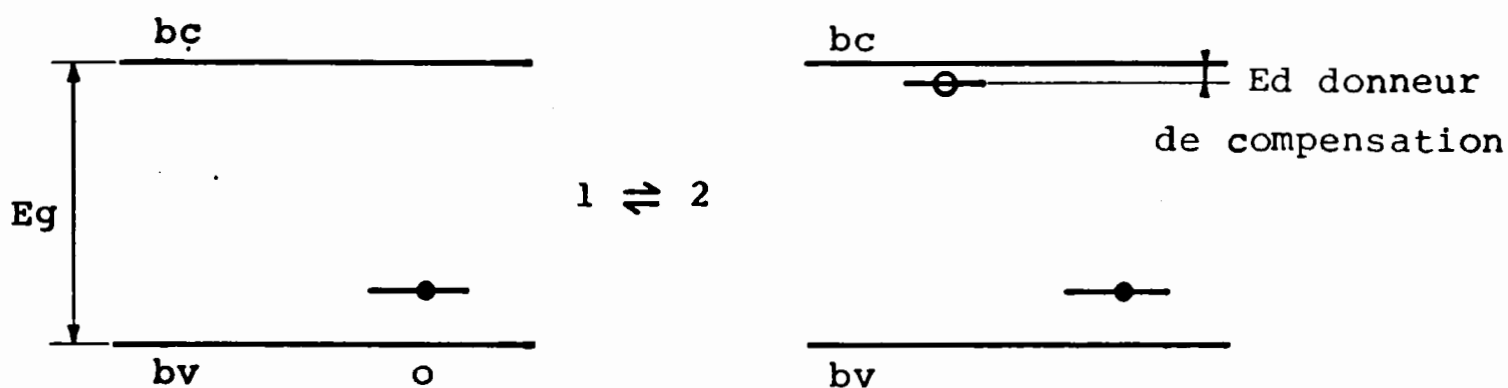


[44]



L'introduction d'impuretés acceptrices dans le réseau induit donc la formation de donneurs qui compensent l'accepteur créé. La nature et la formation de ce centre donneur font l'objet de controverses.

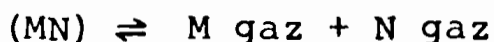
A partir de la thermochimie des défauts, on peut préciser les facteurs qui favorisent la formation du donneur de compensation. Il faut fournir une énergie  $E_c$  pour créer ce donneur, mais en même temps par la compensation, le système gagne une énergie  $E_g - E_d$  où  $E_g$  est le gap du semiconducteur et  $E_d$  l'énergie d'ionisation du donneur de compensation.



Le degré de self compensation dépendra de la valeur relative de  $E_c$  et de  $E_g - E_d$ .

La compensation peut se faire par création, à haute température, de défauts de réseau - création de lacune - ou par diffusion des centres donneurs existant dans le matériau. A haute température, les défauts sont mobiles dans le réseau et on peut supposer qu'ils sont ionisés. Par suite de leur interaction, des paires donneur-accepteur (3) peuvent se former, qui se comportent comme des complexes électriquement inactifs. L'existence de ces complexes a été démontrée en RPE sur ZnS.

Selon Mandel (4), la compensation dans les composés semiconducteurs binaires est le fait de défauts natifs isolés (lacunes). L'énergie de formation de la lacune dans ce modèle simple, est évaluée à la moitié de l'enthalpie de la réaction suivante :



Le comportement électrique de ces composés se décrit par le rapport  $E_g/E_c$ . La compensation sera négligeable dans un matériau covalent tel que l'AsGa ( $E_g/E_c < 0,5$ ) alors qu'il est impossible de doper les halogénures alcalins ( $E_g/E_c \geq 5$ ) de façon à obtenir une conductivité électrique appréciable.

Henry montre de cette façon que Na et Li sont les seuls accepteurs peu profonds dans le CdS, avec une énergie d'ionisation de l'ordre de 170 meV. Les niveaux donneurs peu profonds se situent en général à 30 meV de la bande de conduction.

Après avoir présenté les différentes énergies d'ionisation qui ont été associées au phosphore dans le CdS, W. Anderson et R.M. Swanson (8) écrivent : "à cette masse de mesures inexpliquées, nous désirons ajouter un résultat de plus ...". C'est en effet un sentiment d'incohérence qui domine devant la diversité des déterminations de niveaux pièges et recombinants, niveaux profonds dans le CdS.

De nombreuses méthodes de mesure et d'analyse ont été appliquées, mettant en jeu des phénomènes de transport : les résultats ont été interprétés en peuplant de niveaux la bande interdite pour augmenter artificiellement le nombre de paramètres disponibles et faciliter la description des résultats. Il semble que cette démarche ait contribué à créer ce décalage entre les résultats de mesure et leur interprétation physique.

Si dans les matériaux covalents on a pu attribuer à chaque impureté un ou plusieurs niveaux localisés qui rendent compte de son effet sur les propriétés électriques, dans les II VI un tel modèle semble insuffisant. Il n'exprime pas la possibilité de migration de cette impureté par suite de son interaction avec un autre centre, phénomène observé dans les halogénures alcalins à température ambiante.

Avant d'essayer de construire un modèle avec n paramètres ajustables (profondeur, section efficace des niveaux) et de s'exposer à des calculs complexes, il paraît important, à la lumière des travaux précédents, de préciser dans les platelettes de CdS :

- le rôle de la surface, celui-ci étant d'autant plus grand que l'échantillon est mince et isolant ; (CF Chapitre III)
- la possibilité de diffusion des défauts dans le matériau, à température ambiante. (CF Chapitre III).

#### I.4 - MECANISME DE DIFFUSION DES PORTEURS

La mobilité des électrons dans le CdS est limitée par leur interaction avec les vibrations du réseau : l'effet de la diffusion par les impuretés ionisées, dans les matériaux "purs" est négligeable au dessus de 100°K.

De par la nature ionique de la liaison, le mouvement relatif de deux atomes différents provoque un déplacement de charge, donc une polarisation qui favorise le couplage des phonons optiques longitudinaux avec les porteurs.

La mobilité  $\mu_{op}$  est proportionnelle à

$$T^{-1/2} (e^{-\theta/T} - 1) \sim T^{-1/2} (\theta T^{-1} + \frac{1}{2} \theta^2 T^{-2} + \dots)$$

$e = \hbar\omega_{op}/k$  est caractéristique des phonons considérés ( $\hbar\omega_{op} \sim 37,5 \text{ meV}$ ). C'est ce processus de diffusion qui détermine la mobilité à température ambiante (9).

Le CdS n'ayant pas de symétrie d'inversion, une polarisation piézo-électrique est développée par la contrainte associée aux phonons acoustiques. Le couplage des électrons avec ce potentiel électrique affecte leur mobilité par un terme proportionnel à  $T^{-1/2}$ .

Dans les matériaux impurs ou non stoechiométriques, la diffusion par les impuretés ionisées est importante. Bube (10) attribue à ce processus le changement de mobilité avec l'intensité d'éclairement qu'il observe à température ambiante dans du CdS "dopé avec des traces de chlore" ( $10^{15}/\text{cm}^3$ , soit 0,1 ppm selon ses résultats). L'excitation lumineuse fait varier l'état de charge des niveaux d'impuretés et donc la mobilité  $\mu_i$  qui est inversement proportionnelle à la densité des centres ionisés. Nous reviendrons sur ce modèle.

Si on suppose que la probabilité totale de collision est la somme des probabilités pour chacun des processus précédents, considérés comme indépendants les uns des autres, la mobilité des électrons sera  $\mu$ , telle que

$$\mu^{-1} = \mu_I^{-1} + \mu_{pz}^{-1} + \mu_{op}^{-1} \quad (\text{r\`egle de Matthiensen})$$

À température ambiante, la mobilité des électrons est inférieure à  $400 \text{ cm}^2/\text{V/S}$ . La mobilité des trous, mesurée ou estimée, est de l'ordre de  $20 \text{ cm}^2/\text{V/S}$ .

Dans le cas général où les deux types de porteurs interviennent, la mobilité de Hall  $\mu_H$  s'écrit

$$\mu_H = \frac{p\mu_p^2 - n\mu_n^2}{p\mu_p + n\mu_n}$$

Dans les mesures de Hall sur le CdS on pourra considérer la contribution des trous comme négligeable.

$e = \hbar\omega_{op}/k$  est caractéristique des phonons considérés ( $\hbar\omega_{op} \sim 37,5 \text{ meV}$ ). C'est ce processus de diffusion qui détermine la mobilité à température ambiante (9).

Le CdS n'ayant pas de symétrie d'inversion, une polarisation piézo-électrique est développée par la contrainte associée aux phonons acoustiques. Le couplage des électrons avec ce potentiel électrique affecte leur mobilité par un terme proportionnel à  $T^{-1/2}$

Dans les matériaux impurs ou non stoechiométriques, la diffusion par les impuretés ionisées est importante. Bube (10) attribue à ce processus le changement de mobilité avec l'intensité d'éclairement qu'il observe à température ambiante dans du CdS "dopé avec des traces de chlore" ( $10^{15}/\text{cm}^3$ , soit 0,1 ppm selon ses résultats). L'excitation lumineuse fait varier l'état de charge des niveaux d'impuretés et donc la mobilité  $\mu_i$  qui est inversement proportionnelle à la densité des centres ionisés. Nous reviendrons sur ce modèle.

Si on suppose que la probabilité totale de collision est la somme des probabilités pour chacun des processus précédents, considérés comme indépendants les uns des autres, la mobilité des électrons sera  $\mu$ , telle que

$$\mu^{-1} = \mu_I^{-1} + \mu_{pz}^{-1} + \mu_{op}^{-1} \quad (\text{règle de Matthiensen})$$

A température ambiante, la mobilité des électrons est inférieure à  $400 \text{ cm}^2/\text{V/S}$ . La mobilité des trous, mesurée ou estimée, est de l'ordre de  $20 \text{ cm}^2/\text{V/S}$ .

Dans le cas général où les deux types de porteurs interviennent, la mobilité de Hall  $\mu_H$  s'écrit

$$\mu_H = \frac{p\mu_p^2 - n\mu_n^2}{p\mu_p + n\mu_n}$$

Dans les mesures de Hall sur le CdS on pourra considérer la contribution des trous comme négligeable.

## II - METHODES DE CARACTERISATION DES NIVEAUX PROFONDS

A la concentration de 100 ppm dans le matériau, la distance moyenne entre les impuretés est de l'ordre de 100 Å. Le recouvrement de leurs fonctions d'onde électronique est négligeable : il n'y a pas d'effet de bande d'impureté et les niveaux associés sont discrets. Cependant, il faudra tenir compte de l'interaction possible entre donneurs et accepteurs comme le suggère le mécanisme de compensation.

### II.1 - STATISTIQUE DES ELECTRONS

L'étude du comportement de ces niveaux dans un matériau semi isolant doit être envisagée par plusieurs méthodes différentes. Un bref rappel de la statistique des porteurs en excès montre la façon dont ces méthodes se complètent pour contribuer à l'élaboration d'un modèle.

La variation de la densité de porteurs dans la bande de conduction,  $n$ , est due :

- à la création de porteurs libres : libération thermique d'un électron piégé, création par absorption d'un photon, (l'injection de porteurs à partir des électrodes est négligeable avec les champs électriques utilisés),
- au piègage,
- à la recombinaison, qui correspond à la disparition d'une paire électron-trou. Ces porteurs se recombinent soit directement par une transition bande à bande, soit par l'intermédiaire de transitions sur des niveaux dits "recombinants".

Considérons un niveau, à une profondeur  $E_T$ , qui échange ses électrons uniquement avec la bande de conduction : l'expression du bilan détaillé, à l'équilibre thermodynamique, permet de calculer la probabilité  $P$  par unité de temps pour qu'un électron capturé soit libéré thermiquement de ce niveau piège.

$$\frac{dn_t}{dt} = - n_t \cdot P + n S_{tn} (N_t - n_t) V_n \quad (1)$$

où  $n_t$  désigne la densité d'électrons sur le niveau

$N_t$  la densité des centres

$S_{tn}$  leur section efficace pour les électrons

$V_n$  la vitesse thermique des électrons dans la bande de conduction.

A l'équilibre, la population de ce niveau est déterminée par la statistique de Fermi.  $P$  est égal à  $N_c V_n S_{tn} \exp -Et/kT$ .

Le modèle précédent néglige la possibilité qu'un électron capturé quitte le niveau à la suite de la capture d'un trou libre : il y a alors recombinaison. Lorsque la probabilité d'un tel événement,  $pV_p S_{tp}$  est supérieure à  $P$ , l'équation (1) n'est plus valable et l'occupation du centre est tributaire de la cinétique de recombinaison.

La distinction entre piège et centre recombinant dépend de la température et du nombre de porteurs libres dans les bandes. Dans le CdS à l'équilibre, la densité de trous libres est très faible. La recombinaison aura lieu essentiellement entre électron libre et trou capturé.

## II.2-CINETIQUE DE RECOMBINAISON

La recombinaison directe d'un électron libre est importante pour des densités de porteurs élevées. La recombinaison sera contrôlée par les impuretés, dans nos expériences.

Dans un modèle simple où on considère un piège et un centre recombinant

$$\frac{dn}{dt} \text{ est égal à } F - nV_n S_{rn} P_r - \frac{dn_t}{dt} \quad (2)$$

où  $P_r$  désigne la densité de trous sur les centres recombinants,  $S_{rn}$  la section efficace de ces centres pour les électrons,  $F$ , densité de porteurs créés par l'éclairement est de l'ordre de  $\alpha I_0 e^{-\alpha x}$  si on suppose que chacun des photons absorbés crée une paire électron-trou ( $I_0$  est le nombre de photons absorbés par unité de temps et de surface).

Si les trous sont immédiatement piégés, la condition de neutralité s'exprime par l'équation :

$$P_r = n + n_t$$

Lorsque  $n \gg n_t$  la recombinaison est dite bimoléculaire et  $n$  est proportionnel à  $I_0^{1/2}$

Lorsque  $n \ll n_t$  la recombinaison est monomoléculaire, et  $n$  est proportionnel à  $I_0$ .

Le rapport entre la densité de porteurs créés dans le matériau et la densité de porteurs traversant les électrodes, par seconde définit le gain de photoconductivité  $G$ . Ce gain dépendra de la durée de vie des porteurs créés, de leur mobilité, des dimensions de l'échantillon et du champ électrique appliqué à celui-ci. On précisera la cinétique de recombinaison en étudiant, en régime stationnaire la variation de  $n$  avec l'intensité lumineuse envoyée sur l'échantillon, la variation de  $n$  avec la température (11).

### II.3 - CARACTERISATION DES PIEGES DANS LE MATERIAU : LES COURBES DE COURANTS STIMULES THERMIQUEMENT (Thermally stimulated courant TSC)

Les pièges sont caractérisés en étudiant :

- leur cinétique de vidage et de remplissage, à différentes températures,
- l'influence de leur occupation sur la mobilité ou les processus de recombinaison.

Nous avons évoqué la variation de mobilité avec l'éclairement, que Bube (10) interprète par la variation de la densité d'électrons piégés, et donc de la densité de centres diffusants chargés. Les pièges peu profonds réduisent la mobilité de dérive des électrons en diminuant le temps qu'ils passent dans la bande de conduction (12).

Le temps nécessaire au remplissage des pièges dépendra de la valeur relative de  $F$  et de  $N_T$ ; les pièges qui ont la section efficace la plus grande se remplissent les premiers. Lorsque la valeur du courant stationnaire est atteinte, les pièges situés en dessous du pseudo niveau de Fermi pour les électrons seront pleins.

La décroissance du courant, à température fixe, après la fin de l'excitation lumineuse comprend plusieurs parties dont la plus lente est due au vidage des pièges. L'analyse de cette décroissance, est complémentaire (13) de l'analyse des courbes de courant stimulé thermiquement (TSC). Ces courbes permettent en effet de suivre le vidage successif de chacun des pièges, à commencer par ceux dont l'énergie d'activation est la plus faible. Pour cela, on enregistre, après remplissage des pièges à basse température, le courant à l'obscurité pendant le réchauffement de l'échantillon.

L'augmentation avec la température de la probabilité de vidage du piège provoque la croissance du courant tant que le nombre de porteurs piégés reste suffisant. L'électron, une fois libéré du piège, peut se repièger ou se recombiner finalement avec un trou piégé. Un pic de TSC représente donc le vidage de la population de deux pièges.

Retournons au modèle simple d'un piège et d'un centre recombinant. Sitôt après la fin de l'excitation

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= -\frac{n}{\tau(n,T)} - \frac{dn_t}{dt} \\ &= -\frac{n}{\tau(n,T)} - \left| \frac{n}{\tau_t} \left( 1 - \frac{n_t}{N_t} \right) - Pn_t \right| \quad (2) \end{aligned}$$

On négligera  $\frac{dn}{dt}$  devant les autres termes, la variation de  $n$  consécutive à celle de la température étant beaucoup moins rapide que le repiègeage ( $\tau_t$ ) ou la recombinaison ( $\tau$ ).

La résolution de l'équation (2), lorsque T varie, peut être menée jusqu'au bout dans deux cas simples, quand  $\tau$  est indépendant de n :

- si le terme dû au repiègement est plus important que le terme de recombinaison ( $\tau_t \ll \tau$ ). Les électrons occupant les pièges sont, à toute température, en équilibre avec la bande de conduction. Au maximum du pic de TSC, on écrira que

$$E_t = kT_{mx} \text{Log} (N_c / n_{mx})$$

- si, inversement, on peut négliger le repiègement ( $n_t \sim N_t$  ou  $\tau_t \gg \tau$ ), à température constante, la décroissance du courant après excitation sera exponentielle.

L'énergie d'activation du piège est donnée par :

$$E_t = kT_{mx} \text{Log} \left| \frac{kT_{mx}^2}{\beta E_t} \cdot N_c S_t V \right| \quad \text{où} \quad \beta = \left. \frac{dT}{dt} \right|_{T=T_{mx}}$$

Pour résoudre rigoureusement ce modèle physique simple, on serait amené à des calculs mathématiques complexes, difficilement utilisables, qui risquent de faire oublier la complexité du problème physique. Il faut en effet considérer (14) la présence de plusieurs niveaux pièges ou recombinants dans le matériau.

En dehors des modèles simples décrits ci-dessus, le point le plus sûr pour l'analyse du spectre de TSC est l'étude, au début du pic, du logarithme du courant en fonction de  $1/T$ . La pente de la droite est égale, quel que soit le modèle de recombinaison ou de repiègement, à l'énergie d'ionisation du piège.



### III - ANALYSE DES RESULTATS DE TSC ET DE PHOTOCONDUCTIVITE PUBLIES

Nous présentons dans ce chapitre les changements induits par une illumination à température élevée ( $> 200^\circ\text{K}$ ) sur les spectres de TSC et de photoconductivité de cristaux de CdS et nous évoquons les différentes interprétations proposées.

Parallèlement, nous étudions les modifications de la contribution excitonique à la photoconductivité qui sont associées dans la littérature à des recuits vers  $400^\circ\text{C}$  ou à un bombardement de la surface du matériau.

#### III.1 - CHANGEMENTS SUR LES COURBES DE TSC

Sur les courbes de TSC obtenues avec des platelettes, on observe des pics de TSC dont le comportement ne peut être décrit dans le modèle simple où, à une impureté est associé un niveau d'énergie.

- ces pics n'apparaissent qu'après un éclaircissement au dessus d'un seuil de température. Il est impossible de les "remplir" à  $77^\circ\text{K}$ ,
- l'étude de leur cinétique de vidage conduit à une contradiction apparente : leur section efficace de capture est grande ( $10^{-14}\text{cm}^2$ ) mais leur vidage s'effectue sans repiégeage (ce qui signifierait  $S_r \gg S_t$ ).

Deux interprétations différentes ont été envisagées : comportement dû à une forme particulière du potentiel associé au piège ou création de nouveaux pièges due à des effets photo-chimiques.

Selon Bube une barrière électrostatique de hauteur  $E_b$  peut entourer le piège (il s'agit d'un double accepteur, lacune de Cd ou interstitiel de soufre, qui a déjà piégé un électron) (15, 16). Seuls les électrons possédant une énergie suffisante pour franchir cette barrière sont piégés. La section efficace de capture est fonction exponentielle de la température,  $S_t \exp\left(-\frac{E_b}{kT}\right)$ .  $S_t$  vaut alors  $10^{-14}\text{cm}^2$ .

Dans la seconde hypothèse la barrière d'énergie est associée au déplacement d'un atome (17,18). La photoexcitation fait varier la charge des centres dans le matériau et donc leur interaction réciproque. Les défauts vont migrer si la température est assez élevée : ils formeront un nouveau complexe et éventuellement un niveau piège. Le vidage de ce piège conduit à la dissociation

du complexe.

Selon Tscholl (19), seule la distribution des distances entre paires donneur-accepteur est changée à la suite d'un éclairage à température ambiante. Les valeurs obtenues pour la barrière d'énergie diffèrent avec les auteurs (20).

Pour tester la validité de cette hypothèse, nous utiliserons ici quelques résultats de mesure directe de diffusion dans le CdS.

A 400°C ou à des températures plus basses (21), on observe dans les composés (II VI) des effets dus au recuit qui sont liés au mouvement des défauts intrinsèques dans le matériau : la relaxation de la conductivité d'une platelette, après modification de la pression de cadmium (6) se fait en quelques heures, à 400°C. Des constantes de temps aussi longues, caractéristiques de l'équilibre entre le cristal et la phase gazeuse, correspondent à une migration des défauts sur des distances qui sont de l'ordre de grandeur de l'épaisseur du cristal. Un processus photochimique, par contre, met en jeu des déplacements sur quelques distances interatomiques. Nous allons relier les coefficients de diffusion "macroscopiques" à une probabilité de saut d'un site à l'autre du réseau.

Le flux de particules  $J_N$  sous l'influence d'un gradient de concentration est décrit par la relation  $J_N = D \cdot \frac{\delta N}{\delta x}$ .  $D$ , coefficient de diffusion vérifie donc  $\frac{\delta N}{\delta t} = D \frac{\delta^2 N}{\delta x^2}$

Si  $\alpha$  est la distance qui sépare deux sites voisins,  $\tau$ , temps moyen entre deux sauts sera de l'ordre de grandeur  $\frac{\alpha^2}{D}$ .  $D$  varie de plusieurs puissances de 10 avec le dopage du matériau : nous citerons ici le coefficient de diffusion que Boyn (6) attribue aux interstitielles de cadmium dans un matériau non dopé.

$$D \sim 10^{-5} \exp - \frac{0,62 \text{ eV}}{kT} \quad \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

en prenant  $\alpha \sim 2,5 \text{ \AA}$

nous obtenons à 400°K  $\tau \sim 2 \cdot 10^{-3} \text{ s}$                       à 300°K  $\tau \sim 0,8 \text{ s}$   
à 200°K  $\tau \sim 10^5 \text{ s}$                                       à 100°K  $\tau \sim 4 \cdot 10^{20} \text{ s}$

Nous retiendrons de cette estimation que les défauts intrinsèques restent mobiles au dessus de la température ambiante.

Les atomes ou les molécules absorbés en surface peuvent donner lieu à des phénomènes photochimiques : nous préciserons dans le prochain chapitre cette possibilité.

### III.2 - CHANGEMENTS SUR LE SPECTRE DE PHOTOCONDUCTIVITE

Les modifications sur le spectre de TSC, décrites précédemment, ont été corrélées avec l'apparition, d'un large maximum du signal de photoconductivité vers les faibles énergies, (18) attribué à la formation dans le volume de niveaux recombinants.

Nous présenterons ici les modifications de la contribution excitonique à la photoconductivité : ces phénomènes concernent la zone du matériau qui est proche de la surface.

### III.2.1 - Les excitons et la photoconductivité

Mesurée sur le spectre d'absorption du CdS, l'énergie d'interaction entre l'électron et le trou qui constituent un exciton est faible, de l'ordre de 30 meV. Selon le modèle de Wannier, l'électron et le trou exécutent de larges orbites autour de leur centre de masse. Leur mouvement est déterminé par les propriétés des bandes de conduction et de valence : on distingue donc les excitons A, B et C selon que le trou appartient à la bande A, B ou C de valence. Le rayon de la première orbite de Bohr de l'exciton A est de  $27 \text{ \AA}$  (environ 10 fois le pas du réseau).

Si le centre de masse de l'exciton se déplace, ce dernier étant une quasi particule neutre, ne contribue pas, dans son état fondamental, à la conductivité électrique. Cependant, sur le spectre de la photoconductivité, apparaît une structure fine qui correspond aux raies d'absorption excitonique. Pour participer au photocourant, l'exciton doit donc se dissocier.

Plusieurs processus ont été envisagés pour expliquer la création de porteurs libres à partir des excitons :

- 1) collision avec les phonons. La probabilité de cet événement sera proportionnelle à  $\exp \frac{E_{\text{exciton}}}{kT}$ . L'énergie de liaison de l'exciton est de 30 meV : à  $77^\circ\text{K}$ ,  $kT \sim 7 \text{ meV}$ . Ce processus est donc peu probable.
- 2) interaction avec une impureté, neutre ou ionisée, localisée en surface ou dans le volume. A la suite de cette interaction, un électron et un trou se recombinent, et un porteur est libéré qui provient soit de l'impureté, soit de l'exciton.



- 3) dissociation par un champ électrique associé à des défauts étendus dans le matériau (dislocations) ou à la surface. C'est le mécanisme que proposent Coret et Nikitine (22) en comparant, sur des échantillons de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , d'une part le spectre de photocourant, d'autre part le spectre d'absorption obtenu lorsqu'un champ électrique de  $10^4 \text{ V/cm}$  est appliquée sur l'échantillon.

L'annihilation directe de l'exciton ne produit aucun porteur libre.

Nous n'avons pas tenu compte dans ce rappel, des collisions exciton-exciton, exciton-électron qui nécessitent une forte densité d'excitons ou d'électrons. Les différents mécanismes

que nous avons envisagés peuvent agir simultanément.

### III.2.2 - Modifications de la contribution excitonique à la photoconductivité

L'amplitude relative des pics excitoniques sur les courbes de photoconductivité varie beaucoup d'un échantillon à l'autre. Gross et Novikov (23) distinguent deux types de comportement : le maximum d'absorption correspond à un maximum (type I), ou à un minimum (type II) de photocourant dans les échantillons. Le passage d'un groupe à l'autre est possible par différentes procédures. L'interprétation de ce phénomène reste ambiguë.

Dans la région du spectre qui nous intéresse  $\alpha^{-1}$ , inverse du coefficient d'absorption, reste inférieur à l'épaisseur de la platelette; le photocourant s'écrit alors :

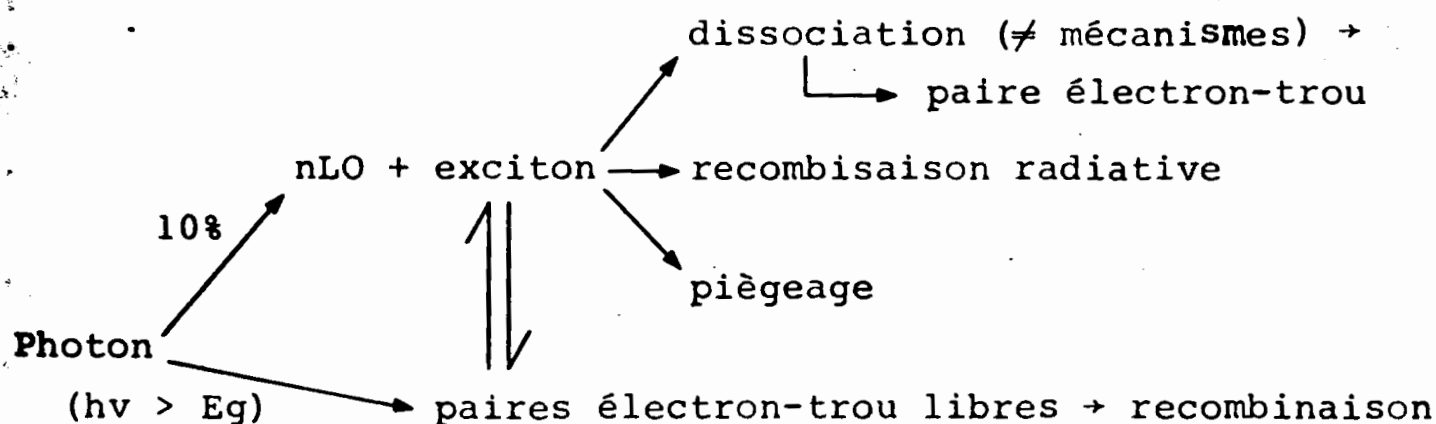
$$J_{ex} = C^{te} [1 - R(\lambda)] \tau(\lambda) \chi(\lambda) \mu(\lambda)$$

où  $R(\lambda)$  est le coefficient de réflexion

$\mu(\lambda)$  la mobilité des porteurs

$\tau$ , durée de vie de l'électron, est fonction de  $\alpha^{-1}(\lambda)$ , lequel varie de 1 à  $5 \cdot 10^{-5}$  cm (soit de 400 à 2000 distances interatomiques) lorsque  $\lambda$  décrit un pic excitonique (cf. fig. 2),

$\chi(\lambda)$  caractérise la série de processus qui démarre à la création d'un exciton ou d'une paire électron-trou et aboutit au porteur libre.



Les défauts dans le matériau ou les conditions de surface sont impliqués à différentes étapes de cette chaîne : ils favorisent la recombinaison radiative, ils permettent la dissociation de l'exciton ou ils gouvernent la durée de vie des porteurs créés. Deux hypothèses ont été avancées pour expliquer l'apparition de pics ou de creux sur le spectre de photoconductivité :

- la formation de porteurs libres à partir des excitons se fait

que nous avons envisagés peuvent agir simultanément.

### III.2.2 - Modifications de la contribution excitonique à la photoconductivité

L'amplitude relative des pics excitoniques sur les courbes de photoconductivité varie beaucoup d'un échantillon à l'autre. Gross et Novikov (23) distinguent deux types de comportement : le maximum d'absorption correspond à un maximum (type I), ou à un minimum (type II) de photocourant dans les échantillons. Le passage d'un groupe à l'autre est possible par différentes procédures. L'interprétation de ce phénomène reste ambiguë.

Dans la région du spectre qui nous intéresse  $\alpha^{-1}$ , inverse du coefficient d'absorption, reste inférieur à l'épaisseur de la platelette; le photocourant s'écrit alors :

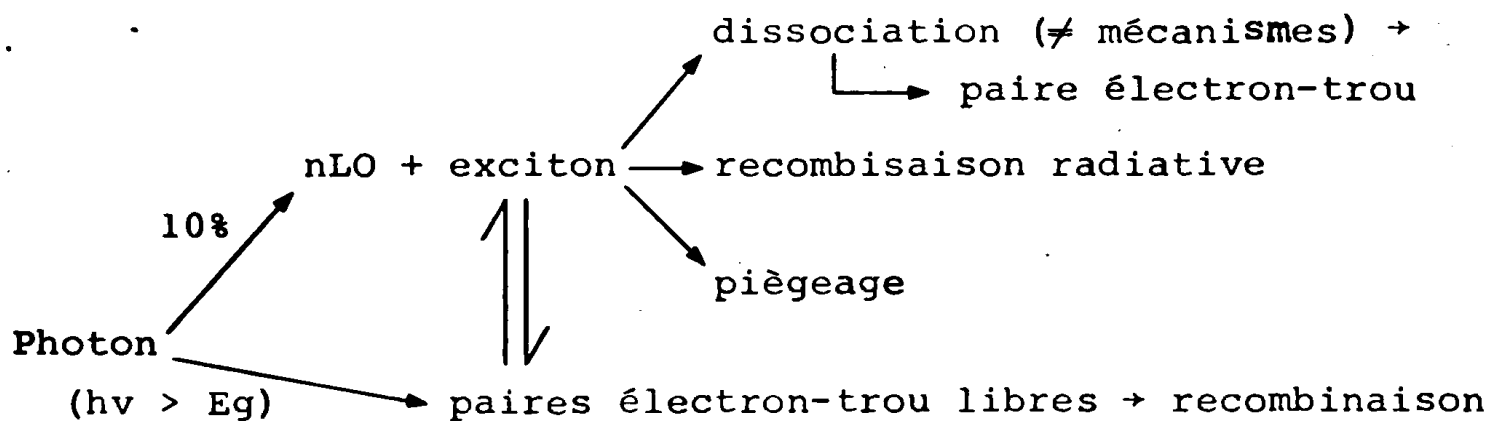
$$J_{ex} = C^{te} [1 - R(\lambda)] \tau(\lambda) \chi(\lambda) \mu(\lambda)$$

où  $R(\lambda)$  est le coefficient de réflexion

$\mu(\lambda)$  la mobilité des porteurs

$\tau$ , durée de vie de l'électron, est fonction de  $\alpha^{-1}(\lambda)$ , lequel varie de 1 à  $5 \cdot 10^{-5}$  cm (soit de 400 à 2000 distances interatomiques) lorsque  $\lambda$  décrit un pic excitonique (cf. fig. 2),

$\chi(\lambda)$  caractérise la série de processus qui démarre à la création d'un exciton ou d'une paire électron-trou et aboutit au porteur libre.



Les défauts dans le matériau ou les conditions de surface sont impliqués à différentes étapes de cette chaîne : ils favorisent la recombinaison radiative, ils permettent la dissociation de l'exciton ou ils gouvernent la durée de vie des porteurs créés. Deux hypothèses ont été avancées pour expliquer l'apparition de pics ou de creux sur le spectre de photoconductivité :

- la formation de porteurs libres à partir des excitons se fait

de façon homogène sur une épaisseur  $\alpha^{-1}$  du matériau. Mais, selon le type de spectre  $\tau^{-1}(\lambda)$  augmente ou diminue d'un facteur 10 sur une distance de  $10^3$  à  $5 \cdot 10^3$  Å à partir de la surface (24, 25).

- les excitons sont dissociés à la surface sur les molécules d'oxygène chimisorbées ou par l'effet d'un champ électrique pour les échantillons de type I. Sur les N excitons créés par unité de temps dans le matériau, seule la fraction  $(N \times L_{diff})$  d'entre eux contribuent à la photoconductivité. L'échantillon sera de type II lorsque la dissociation a lieu dans le volume (26).

Les modifications permanentes observées sur le spectre de photoconductivité sont consécutives à une trempe ou à un recuit du matériau, ou à un traitement vigoureux de la surface (bombardement avec des électrons de 40 keV (27), polissage) qui perturbent une zone dont on ne sait évaluer la profondeur.

### III.3 - EFFET DE LA SURFACE SUR LES PROPRIETES DES PLATELETES DE CdS

Pour préciser le rôle des gaz absorbés et de la zone située près de la surface, nous présenterons les études systématiques qui ont été faites sur les propriétés de la surface du CdS.

On distingue à la surface d'un matériau deux types de phénomènes:

- ceux qui sont dus au fait que la surface interrompt le réseau cristallin,
- et ceux qui sont associés à la présence d'atomes gaz ou de molécules absorbés.

Parmi ceux-ci, l'oxygène joue un rôle particulier sur le CdS. Il appartient à la même colonne que le soufre : il est susceptible d'établir une liaison avec les atomes de cadmium de la surface. Plus électronégatif que Cd ou S, il se comportera comme un piège pour les électrons du matériau.

Le mécanisme par lequel l'oxygène modifie les propriétés électriques du matériau est complexe. Nous en donnerons les traits caractéristiques, tels qu'ils apparaissent par différentes mesures : LEED, spectroscopie de la désorption, influence sur la photoconductivité de la pression ambiante d'oxygène...

#### III.3.1 - Chimi ou physisorption

L'interaction du matériau avec une molécule "posée" à sa surface est faible, à courte distance et de type Van der Waals.

A cette particule "physisorbée" est associé un état de surface. Un électron du réseau piégé sur cet état établit une liaison électrostatique : ce phénomène, dit de chimisorption, induit un changement de courbure des bandes d'énergie et perturbe l'équilibre électrique du matériau.

La densité des molécules physisorbées  $M_p$  semble proportionnelle à la pression ambiante (28, 29). A la pression atmosphérique,  $M_p$ , de l'ordre de  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$  correspond à une monocouche de gaz en surface. La mise en équilibre de cette population est un phénomène beaucoup plus rapide que le piègeage : en effet si la pression de l'air ambiant est de  $10^{-5}$  torr, la probabilité de choc d'une molécule d'oxygène sur la surface du matériau est de l'ordre de  $10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  (demi produit de la vitesse d'agitation thermique par la concentration d'oxygène,  $5 \cdot 10^{10}$  molécules/cm<sup>3</sup> à la pression considérée).

Pour rendre compte du mécanisme de chimisorption, il faudrait préciser sous quelle forme l'oxygène participe à la liaison ( $O^-$  ou  $O_2^-$ ), de quelle façon le matériau influence la chimisorption, par la présence de sites d'adsorption ou par les propriétés de la région proche de la surface. Cette dernière question est fondamentale pour expliquer la différence du comportement des plaquettes vis à vis de l'oxygène.

### III.3.2 - Modèle pour la chimisorption

Considérons le cas d'un matériau semi-infini comportant  $N_D$  donneurs ionisés, dans le volume. La densité  $M_C$  des états de surface chargés négativement est compensée par une région de charge d'espace positive qui s'étend sur une distance  $W$  à l'intérieur du matériau (Cf. fig. 3).

Pour respecter la neutralité on aura globalement :  $M_C = W \times N_D$ .

En intégrant l'équation de Poisson dans la zone de charge d'espace, on trouve une variation quadratique du potentiel avec la distance à la surface :

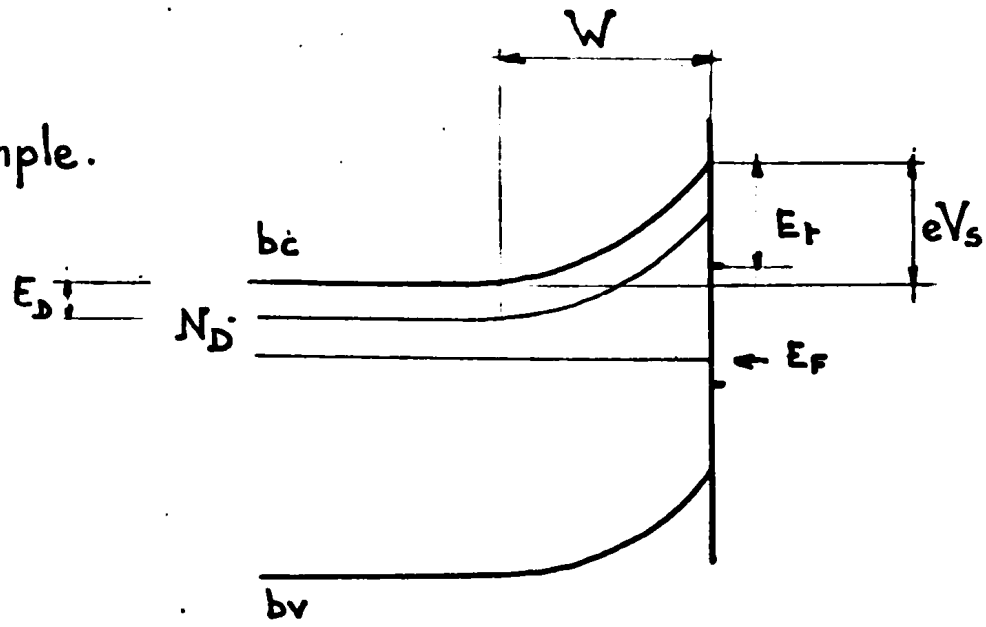
$$V - V_0 = \frac{e \cdot N}{2 \epsilon \epsilon_0} \cdot x^2 \quad \text{soit, en surface } V_s = \frac{e \cdot N}{2 \epsilon \epsilon_0} \cdot w^2$$

Supposons la densité de donneurs de l'ordre de 10 ppm ( $N_D \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ). La densité d'atomes chimisorbés  $M_p$  sera bien inférieure à  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , qui correspond à une monocouche d'atomes physisorbés : en effet le potentiel électrostatique local créé par une charge non compensée en surface relève le niveau d'énergie des atomes physisorbés les plus proches et interdit leur ionisation. On évalue  $M_C$  à  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  (30). Dans ce cas la largeur de la zone de charge d'espace,  $W$  est de  $0,1 \mu$ . A la surface, le champ électrique vaut  $10^5 \text{ V cm}^{-1}$  et la barrière de potentiel associée à une hauteur de 2 volts.

On remarque l'existence d'un champ électrique élevé en surface (dans le CdS, le champ de claquage est de  $10^6 \text{ V cm}^{-1}$ ).

L'approximation du matériau semi-infini sera valable tant que la largeur de la région de charge d'espace  $W$  reste très petite devant l'épaisseur  $L$  de l'échantillon : cette condition réduit le rôle que joue la surface sur les propriétés électriques des échantillons : à une variation  $\Delta M_C$  de la charge sur la surface correspond une variation  $\Delta n$  de porteurs libres dans le matériau,

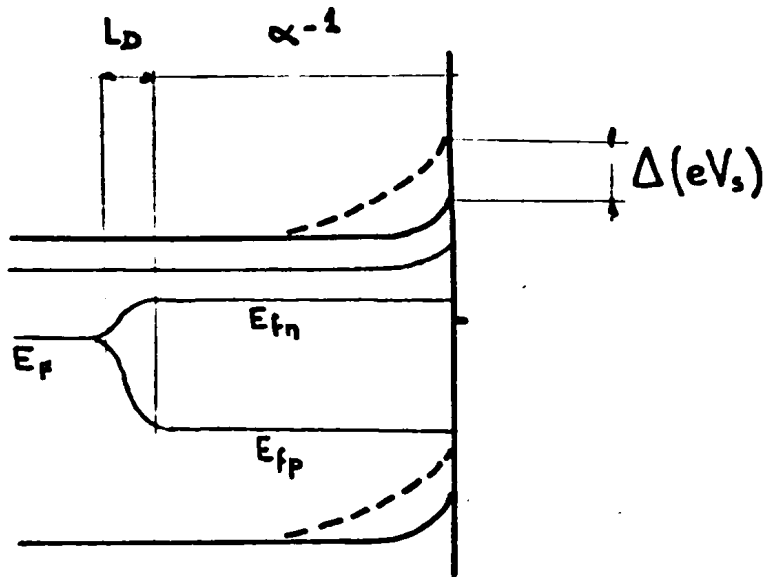
3a. Modele simple.



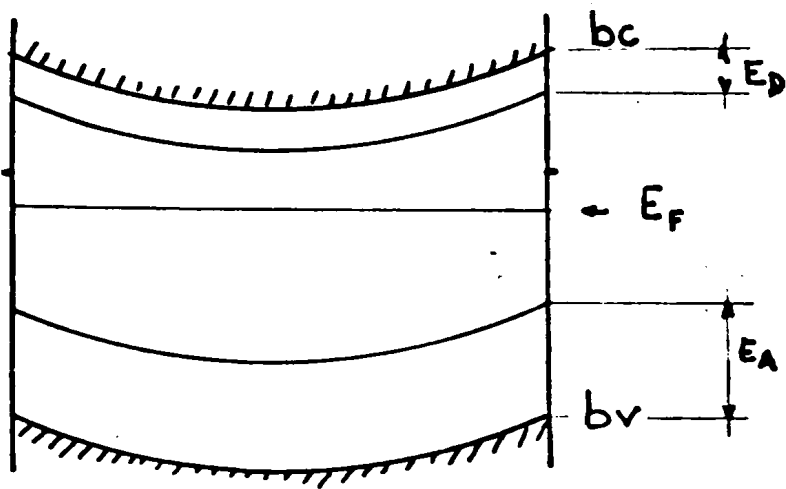
à l'obscurité

3b

sous  
eclaircement



3c



Materiau  
semi-insolant

. la zone de charge d'espace .

fig n°3



proportionnelle à  $\Delta M_c \times W/L$ .

Dans un matériau semi-isolant, l'ensemble du cristal sera affecté par l'état de surface et la courbure des bandes fera varier l'occupation des niveaux profonds. L'expression des conditions de neutralité et de l'équation de Poisson deviennent difficiles à résoudre simplement et les relations auxquelles on aboutit sont d'un emploi très lourd. La cinétique de chimisorption pourra être modifiée par la présence d'un éclaircissement (Cf. Fig. 3).

Le passage de physi à chimisorption se fait par piègeage en surface d'un électron libre. La diffusion de cet électron vers la surface est limitée par la barrière de potentiel  $V_s = \frac{eMc^2}{2\epsilon P}$  qui apparaît.  $P$  représente la densité de charges positives susceptibles de compenser, dans le volume, la charge négative accumulée en surface. La molécule sera désorbée si l'électron est libéré thermiquement du niveau associé à l'oxygène, ou si un trou libre vient s'y recombinaison.

L'équation décrivant la cinétique de chimisorption s'écrira :

$$\frac{dM_c}{dt} = v \cdot A_n \cdot M_p \cdot n \exp\left(-\frac{eV_s}{kT}\right) - M_c \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \cdot B_n - V_p B_p \cdot M_c \cdot P \quad (3)$$

où  $A_n$ ,  $B_n$  et  $B_p$  sont des coefficients constants.

Selon la remarque précédente, on considère que, pendant la chimisorption la densité de particules chimisorbées,  $M_p$  reste constante, déterminée uniquement par la pression ambiante.

$E_t$ , étant de l'ordre de 0,9 eV, le second terme de l'équation est négligeable, à température ambiante. A l'obscurité il en est de même pour le dernier terme, ( $p \ll n$ ). La variation de courant consécutive à une variation de la pression d'oxygène, c'est-à-dire de  $M_p$ , est alors fonction logarithmique du temps (31).

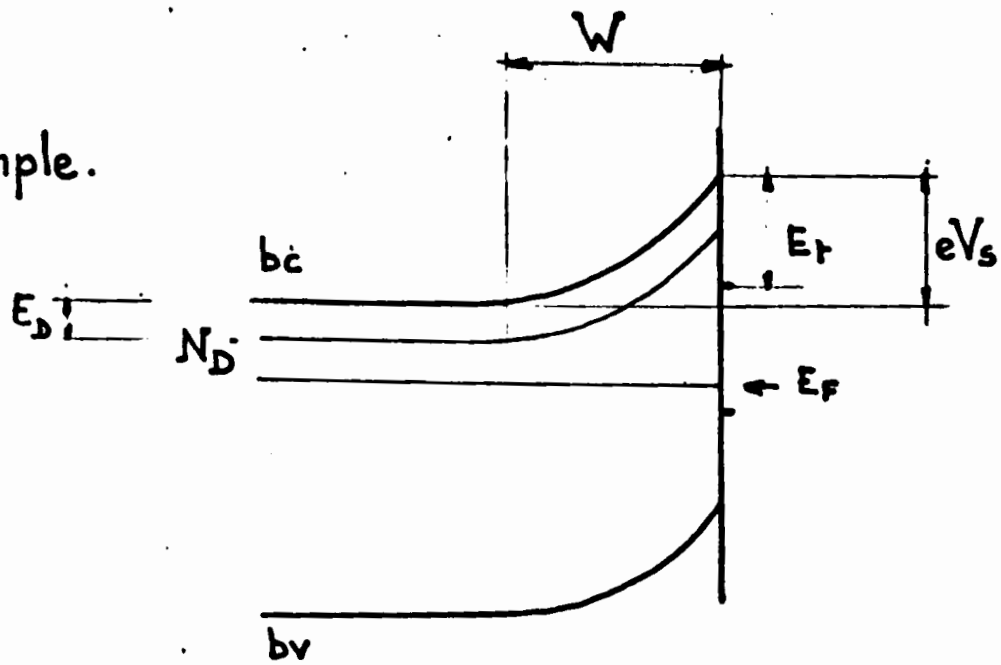
A pression fixée, un éclaircissement va désorber les particules en augmentant la densité  $p$  de trous libres (32), les électrons libres compensant la charge positive proche de la surface. La cinétique de désorption dépendra de la valeur relative du temps de recombinaison des trous et du temps que mettent les trous pour atteindre la surface.

L'étude de la photoconductivité - ou du courant à l'obscurité - permettra de détecter indirectement les phénomènes de sorption à la surface des platelettes de CdS, la présence d'oxygène chimisorbé réduisant la durée de vie de l'électron dans le volume.

### III.3.3 - Mise en évidence du rôle de l'oxygène à la surface des platelettes de CdS

Lors du chauffage par effet Joule d'une platelette de CdS on peut enregistrer, en ultraviolet et à l'aide d'un spectrographe de masse, le spectre de désorption de l'oxygène. R. Schubert (33) distingue deux groupes d'échantillons qui correspondent à la classification établie par Gross et Novikov.

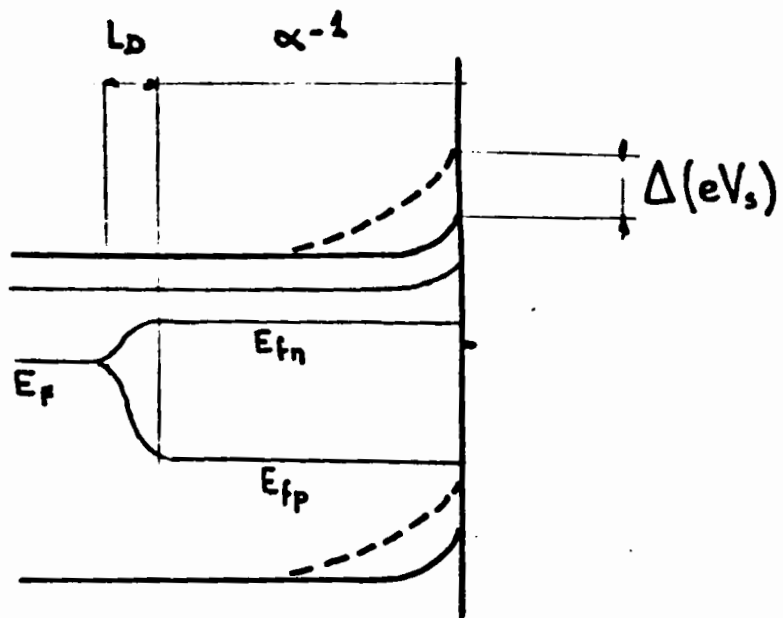
3a. Modele simple.



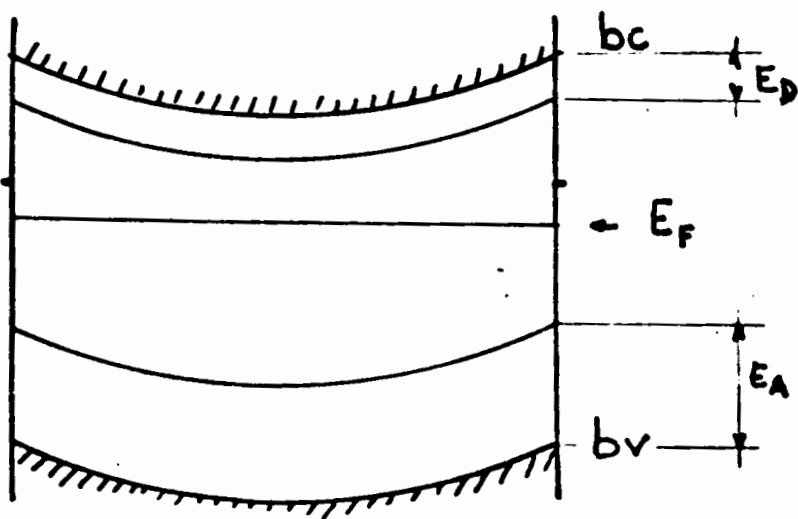
à l'obscurité

3b

SOUS  
eclaircement



3c



Materiau  
semi-insolant

. la zone de charge d'espace .

fig n°3

proportionnelle à  $\Delta M_c \times W/L$ .

Dans un matériau semi-isolant, l'ensemble du cristal sera affecté par l'état de surface et la courbure des bandes fera varier l'occupation des niveaux profonds. L'expression des conditions de neutralité et de l'équation de Poisson deviennent difficiles à résoudre simplement et les relations auxquelles on aboutit sont d'un emploi très lourd. La cinétique de chimisorption pourra être modifiée par la présence d'un éclairement (Cf. Fig. 3).

Le passage de physi à chimisorption se fait par piègeage en surface d'un électron libre. La diffusion de cet électron vers la surface est limitée par la barrière de potentiel  $V_s = \frac{eM_c}{2\epsilon P}$  qui apparaît. P représente la densité de charges positives susceptibles de compenser, dans le volume, la charge négative accumulée en surface. La molécule sera désorbée si l'électron est libéré thermiquement du niveau associé à l'oxygène, ou si un trou libre vient s'y recombinaison.

L'équation décrivant la cinétique de chimisorption s'écrira :

$$\frac{dM_c}{dt} = v \cdot A_n \cdot M_p \cdot n \exp\left(-\frac{eV_s}{kT}\right) - M_c \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \cdot B_n - V_p B_p \cdot M_c \cdot P \quad (3)$$

où  $A_n$ ,  $B_n$  et  $B_p$  sont des coefficients constants.

Selon la remarque précédente, on considère que, pendant la chimisorption la densité de particules chimisorbées,  $M_p$  reste constante, déterminée uniquement par la pression ambiante.

$E_t$ , étant de l'ordre de 0,9 eV, le second terme de l'équation est négligeable, à température ambiante. A l'obscurité il en est de même pour le dernier terme, ( $p \ll n$ ). La variation de courant consécutive à une variation de la pression d'oxygène, c'est-à-dire de  $M_p$ , est alors fonction logarithmique du temps (31).

A pression fixée, un éclairement va désorber les particules en augmentant la densité  $p$  de trous libres (32), les électrons libres compensant la charge positive proche de la surface. La cinétique de désorption dépendra de la valeur relative du temps de recombinaison des trous et du temps que mettent les trous pour atteindre la surface.

L'étude de la photoconductivité - ou du courant à l'obscurité - permettra de détecter indirectement les phénomènes de sorption à la surface des platelettes de CdS, la présence d'oxygène chimisorbé réduisant la durée de vie de l'électron dans le volume.

### III.3.3 - Mise en évidence du rôle de l'oxygène à la surface des platelettes de CdS

Lors du chauffage par effet Joule d'une platelette de CdS on peut enregistrer, en ultraviolette et à l'aide d'un spectrographe de masse, le spectre de désorption de l'oxygène. R. Schubert (33) distingue deux groupes d'échantillons qui correspondent à la classification établie par Gross et Novikov.

Le spectre de désorption, pour le groupe I, présente un maximum étroit à 130°C, dont l'énergie d'activation est de 0,9 eV, et un large massif de 180 à 430°C. Après désorption le courant d'obscurité augmente d'un facteur qui peut, atteindre  $10^6$  et on observe l'apparition, sur le spectre de photoconductivité, d'un large maximum aux grandes longueurs d'onde. Ce changement est réversible, par adsorption d'oxygène, tant que le cristal n'est pas chauffé, en ultraviolette, quelques minutes au-delà de 430°C.

Sur les plaquettes de type II, il n'y a pas de pic de désorption à basse température, mais une série de maximum, au-delà de 180° dont la présence semble liée à la pureté de la plaquette. Les propriétés électriques ne sont pas affectées par la présence d'oxygène dans l'atmosphère ambiante.

Dans les deux cas, la quantité totale d'oxygène désorbée correspond à une monocouche : les mesures de Schubert montrent donc que l'oxygène, à la surface, forme différentes liaisons avec les atomes du réseau. Nous remarquerons que le seuil de sensibilité du spectrographe de masse utilisé ne permet pas de détecter de concentration inférieure à  $10^{12}$  atomes/cm<sup>2</sup>. C'est pourtant avec une densité aussi faible que l'oxygène en surface contrôle les propriétés électriques du matériau. Le passage du type I au type II semble dû à une modification de la structure de la surface ou de la zone proche de cette surface.

En étudiant, sur des échantillons de type I les cinétiques d'adsorption ou de désorption de l'oxygène, de 77°K à 300°K, en fonction de l'intensité d'éclairement, il apparaît (34) qu'il existe, entre physi et chimisorption, une étape intermédiaire. La molécule physisorbée mobile à la surface du matériau doit être capturée sur un défaut de cette surface, sur un site dit "initial" pour être chimisorbée. La désorption suppose une rupture de la liaison chimique et la libération de la molécule hors du site, par agitation thermique.

Ce modèle semble confirmé par l'observation des diagrammes de diffraction des électrons lents (35) : les matériaux dont la surface a été nettoyée par bombardement ionique et soumis à un recuit en ultraviolette gardent l'étroitesse et la brillance des taches de diffraction, même après avoir été exposés plusieurs mois à l'atmosphère ambiante. De plus leurs propriétés électriques restent inchangées.

## IV - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### IV.1 - CROISSANCE DES PLATELETTES

Dans un réacteur cylindrique en silice on porte à température de sublimation (1050°C environ) du CdS en poudre polycristalline de provenances diverses (Général Electric, Prolabo). Ce CdS, sous forme de vapeur, est transporté par un flux d'argon N55 inerte, très pur chimiquement. Il se condense à 950°C environ dans un gradient de 20°C/cm et se cristallise sur un substrat amorphe de silice transparente, sous forme de platelettes monocristallines.

En mélangeant du carbonate de lithium au produit source, dans une nacelle de tantale, on effectue le dopage des cristaux au lithium en cours de croissance.

Les platelettes sont des monocristaux de 20 à 50 $\mu$  d'épaisseur, 1 cm<sup>2</sup> de surface environ. La surface est parallèle au plan (1120): l'axe c est donc dans le plan de la platelette, parallèle aux stries qui apparaissent sur sa surface.

Les avantages de la technique utilisée sont les suivants :

- avec un flux gazeux de l'ordre de 200 cc/minute, le temps de croissance des platelettes varie de 20 minutes à 2 heures, selon les conditions de sursaturation et l'état de surface de la zone de dépôt. La rapidité de la méthode permet donc d'obtenir une contamination minimale de la part du réacteur ce qui n'est pas le cas dans une croissance en tube scellé qui dure plusieurs jours.
- la croissance des platelettes s'effectue à partir d'aiguilles qui poussent perpendiculairement au substrat : elles sont donc libres de toute contrainte venant des parois du tube.

La détermination de la présence d'impuretés dans les échantillons fait appel à des méthodes physicochimiques ne consommant qu'une faible quantité de matériau car une platelette ne pèse que 10 mg. Les mesures au microanalyseur ionique CAMECA se font par comparaison avec un échantillon témoin préalablement dosé par spectrographie de masse à étincelle ou adsorption atomique.

Les impuretés rencontrées principalement sont N, Al, Si et C avec une concentration de 1ppm environ. La spectrographie de masse ne donne aucun renseignement sur la présence de certains éléments (O, Fe) qui interfèrent avec le Cd ou le S de la matrice.

L'évaluation de la concentration absolue de lithium par spectrographie de masse à étincelles demande beaucoup de prudence : elle est parfois surestimée par les interférences avec les pics de l'azote ou du silicium plusieurs fois ionisés et par l'émissivité importante des alcalins associée à un faible potentiel d'ionisation.

Dans les échantillons non intentionnellement dopés, la quantité de lithium varie dans un facteur 5. Le signal associé à la présence de lithium dans les échantillons dopés est 100 fois plus intense : il correspond à une concentration de 10 à 100 ppm ( $1 \text{ ppm} = 2 \cdot 10^{16} / \text{cm}^3$ ).

Le nombre de dislocations révélées par attaque chimique dans les platelettes est 10 fois moins élevé que dans les matériaux massifs. L'analyse métallographique permet de vérifier l'absence de précipités ou d'agrégats dans les échantillons dopés au lithium.

#### IV.2 - LE BANC DE MESURES

Il a été conçu pour permettre l'étude des phénomènes de transport, en présence d'un éclairage, entre  $5^\circ\text{K}$  et l'ambiante, dans des matériaux dont la résistance peut varier de quelques ohms jusque  $10^{12} \Omega$  (fig. 4).

##### IV.2.1 - La température

L'échantillon est monté sur la tête d'un cryostat à température variable.

Le circuit cryogénique (fig. 5) se compose de :

- un siphon (1) par où est transféré l'hélium (ou l'azote) liquide ;
- un échangeur froid (2) en bronze fritté, qui refroidit par conduction le porte-échantillon. Il est équipé d'une résistance chauffante ;
- un second échangeur (3) où le gaz froid maintient à basse température les écrans antirayonnement ;
- un orifice de dégazage.

Le porte-échantillon est un rectangle de saphir dépoli dont les extrémités métallisées sont soudées à un bloc de cuivre OFHC. La masse de cuivre, en contact avec l'échangeur, a été réduite de façon à diminuer l'inertie de l'ensemble.

L'enveloppe extérieure est munie de passages électriques étanches, d'une fenêtre de diamètre 5 mm pratiquée au fond du cryostat.

Une pompe primaire et une pompe à diffusion d'huile montées en série assurent continuellement dans l'enceinte un vide de  $10^{-5}$  torr environ.

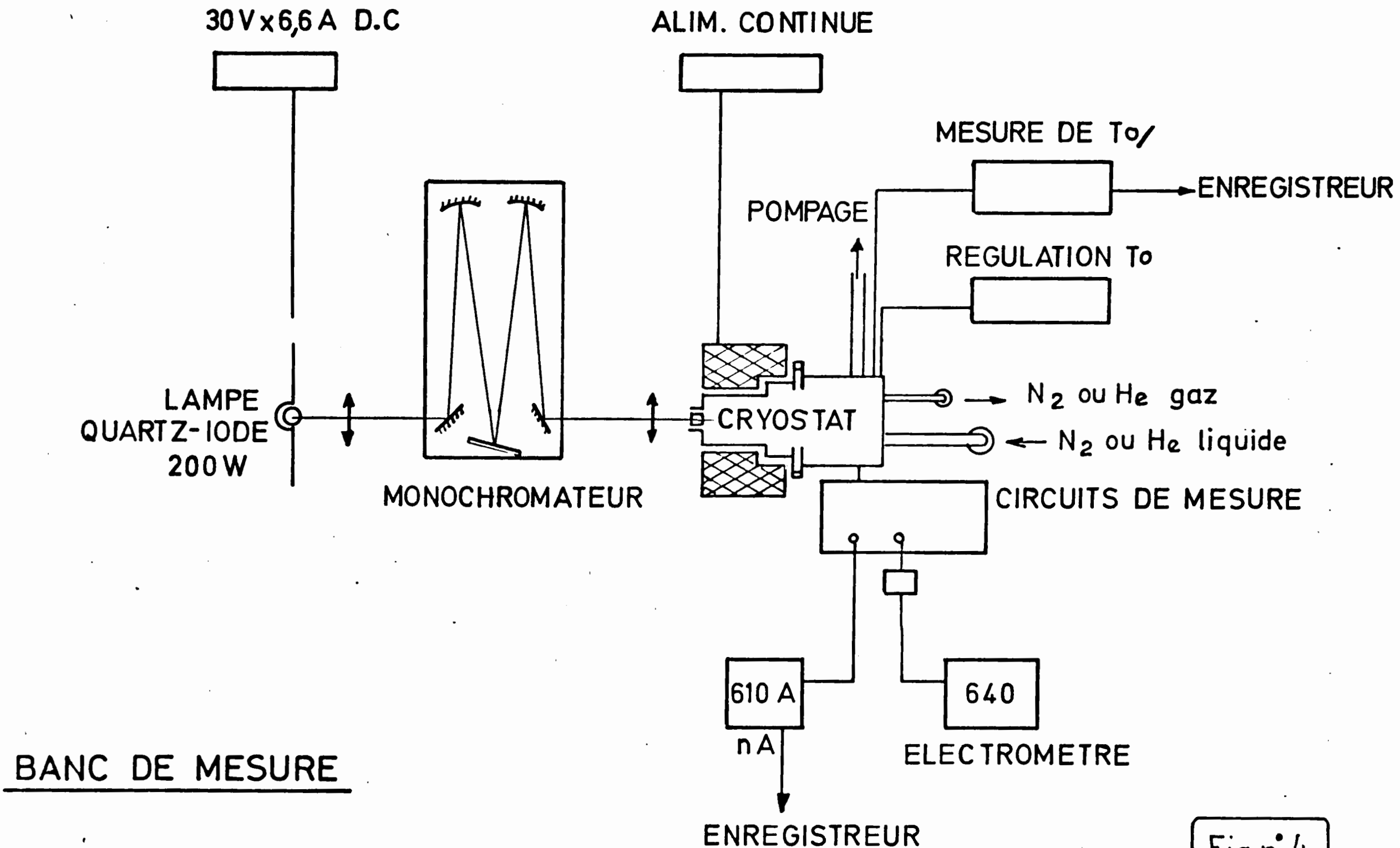
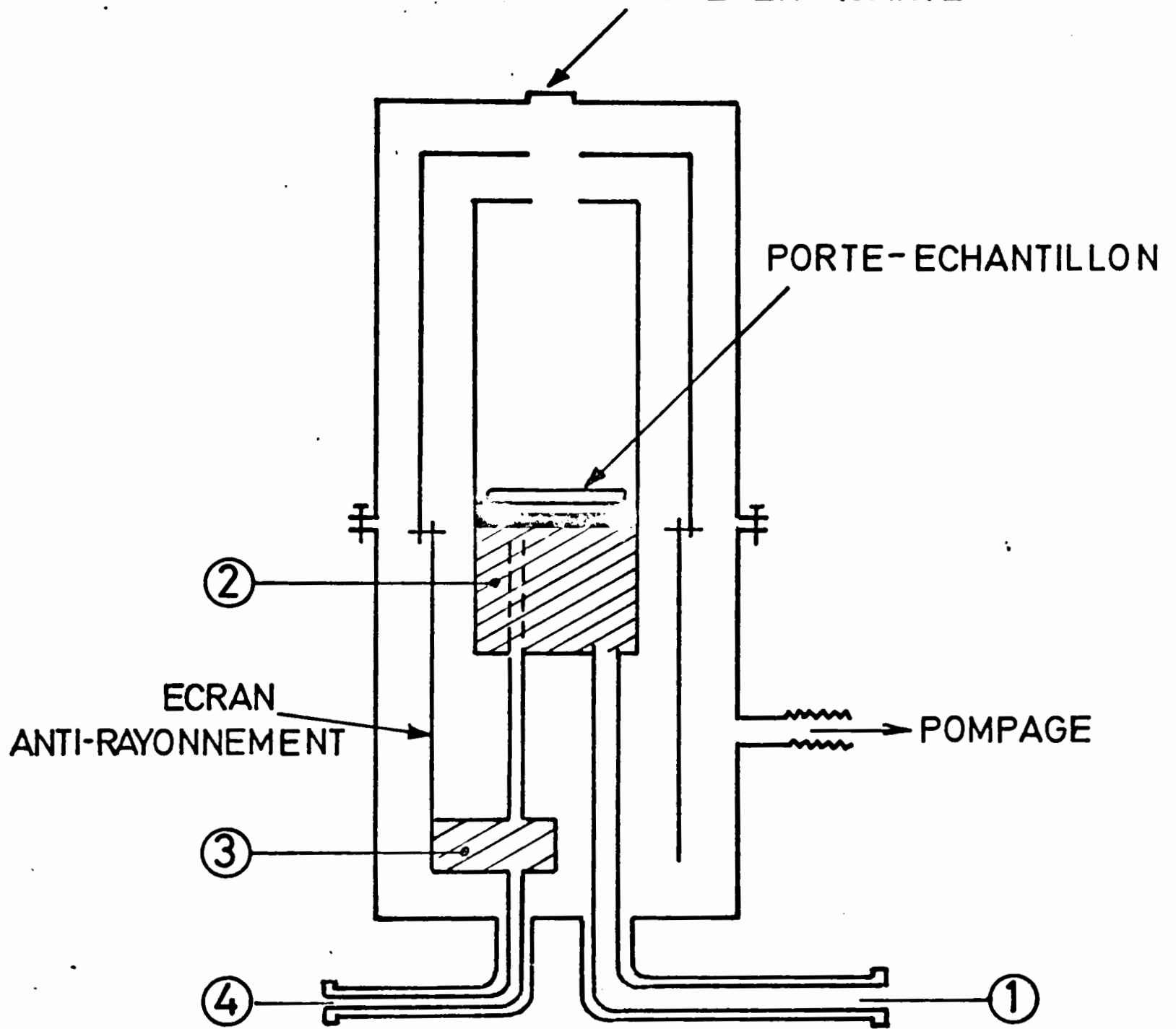


Fig n° 4

FENETRE EN QUARTZ



SCHEMA DU CRYOSTAT

Fig n° 5



La température est mesurée dans la gamme de 4 à 400°K avec une sonde AsGa soudée sur le porte échantillon. La régulation permet de fixer la température à mieux du 1/10 de degré lorsque la valeur au point de consigne est comprise entre 77°K et l'ambiante. La linéarité de la remontée en température, obtenue en alimentant la résistance de chauffage par un courant constant, permet une lecture aisée des courbes de TSC. Avec un courant de 1A dans cette résistance (valeur maximale),  $dT/dt$  à 77°K est de l'ordre de 0,39°/sec, et 0,3 °/sec à 300°K. On considérera  $dT/dt$  constant au voisinage des pics observés.

La température dans le cryostat est limitée à 120°C pour éviter la détérioration des soudures indium et de la sonde de température.

#### IV.2.2 - Illumination de l'échantillon

L'illumination est réalisée à partir d'une lampe quartz iode 200 W à filament de tungstène dont le spectre est continu dans la région qui nous intéresse. De 0,45 à 0,6  $\mu$ , l'énergie lumineuse mesurée à 43 cm de la lampe varie de 1,26 à 3,88  $\mu W/cm^2$  par nm (36). L'alimentation de la lampe en courant continu stabilisé (6,6A) évite la modulation à 100 Hz qui perturbe les mesures de photohall.

Le monochromateur a une résolution maximale, de 3000 environ, pour une largeur de fente de 100 microns.

La rotation du réseau se fait par l'intermédiaire d'une barre cosécante. L'affichage est ainsi linéaire en énergie : les vitesses de défilement sont comprises entre 600  $cm^{-1}/h$  et 500  $cm^{-1}/minute$ .

Le rayonnement issu de la fente de sortie est focalisé sur la fenêtre du cryostat; sur le trajet du faisceau lumineux on intercale des filtres neutres calibrés ce qui permet de faire varier l'intensité d'illumination dans un rapport  $10^4$ .

Il est indispensable, pour interpréter les résultats de photoconductivité, de connaître le flux de photons reçus au niveau de l'échantillon. Trois méthodes indépendantes (photomultiplicateur, diode PIN, cellule CdS étalonnée), conduisent à des valeurs qui diffèrent au maximum d'un facteur 2, constantes de 0,45 à 0,6  $\mu$ .

On prendra :

- pour une largeur de fentes de 100  $\mu$   $I_0 = 5 \cdot 10^{10}$  photons/ $cm^2/s$
- pour une largeur de fentes de 2 mm  $I_0 = 5 \cdot 10^{13}$  photons/ $cm^2/s$

#### IV.2.3 - Les mesures électriques

A température ambiante, le nombre de porteurs libres dans les différentes plaquettes varie de  $10^6/cm^3$  à  $10^{16}/cm^3$ , selon le degré de compensation ou l'éclairement. Dans le CdS, les mobilités sont typiquement de 200  $cm^2/V/s$  à 300°K, 5000  $cm^2/V/s$  à 77°K. Avec un champ magnétique de 1000 Gauss et une tension d'alimentation

de 10V les tensions de Hall sont de l'ordre de 50 mV à 1 Volt.

Pour les mesures de résistivité et de l'effet Hall dans ces échantillons, on disposera dans le montage (Fig. 6) des appareils suivants :

- un nanoampèremètre (Keithley 150 B) avec deux entrées flottantes ; sa sensibilité maximum est de  $10^{-10}$  A.
- un électromètre à capacité vibrante (Keithley 640) dont l'impédance d'entrée est supérieure à  $10^{16}$   $\Omega$ .

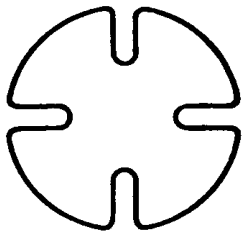
Des précautions indispensables à la mesure de faibles signaux à haute impédance (jusqu'à  $10^{12}$   $\Omega$ ) ont été prises :

- tous les éléments du circuit (commutateur, passage étanche, câbles), sont isolés avec du teflon.
- les piles au mercure qui fournissent les tensions d'alimentation et d'opposition, les commutateurs sont placés dans une boîte en cuivre fixée au cryostat.
- les câbles sont courts et rigides pour affranchir le signal du bruit microphonique.
- les deux appareils de mesure sont alimentés par batterie, donc isolés vis à vis du secteur.
- les boucles de masse ont été évitées.

L'isolement entre les entrées et la masse du nanoampèremètre (plus de  $10^9$   $\Omega$ ) limite les mesures de Hall à des échantillons dont l'impédance est inférieure à  $10^9$   $\Omega$ . Lorsqu'il n'y a pas de tension à mesurer simultanément (photoconductivité, TSC...) on utilise pour les mesures de courant l'électromètre dont les performances sont meilleures. La tension dite "d'opposition", ajustable avec un potentiomètre 10 tours, fait alors office de tension d'alimentation variable. Le circuit 1 est déconnecté.

#### IV.3 - PREPARATION DES ECHANTILLONS

Les aberrations apportées par le système optique de focalisation réduisent à une tâche circulaire de moins de 1 cm<sup>2</sup>, au niveau du porte-échantillon, la surface où l'éclairement est assez homogène pour ne pas perturber les mesures de photohall sur les matériaux de résistance élevée. La géométrie de Van der PAUW permet de travailler sur des échantillons de petite taille donc facile à éclairer, sans que l'effet des contacts soit gênant. De plus cette géométrie permet de réduire la tension qui apparaît aux bornes des "sondes de Hall" en absence de champ magnétique ("tension d'opposition").



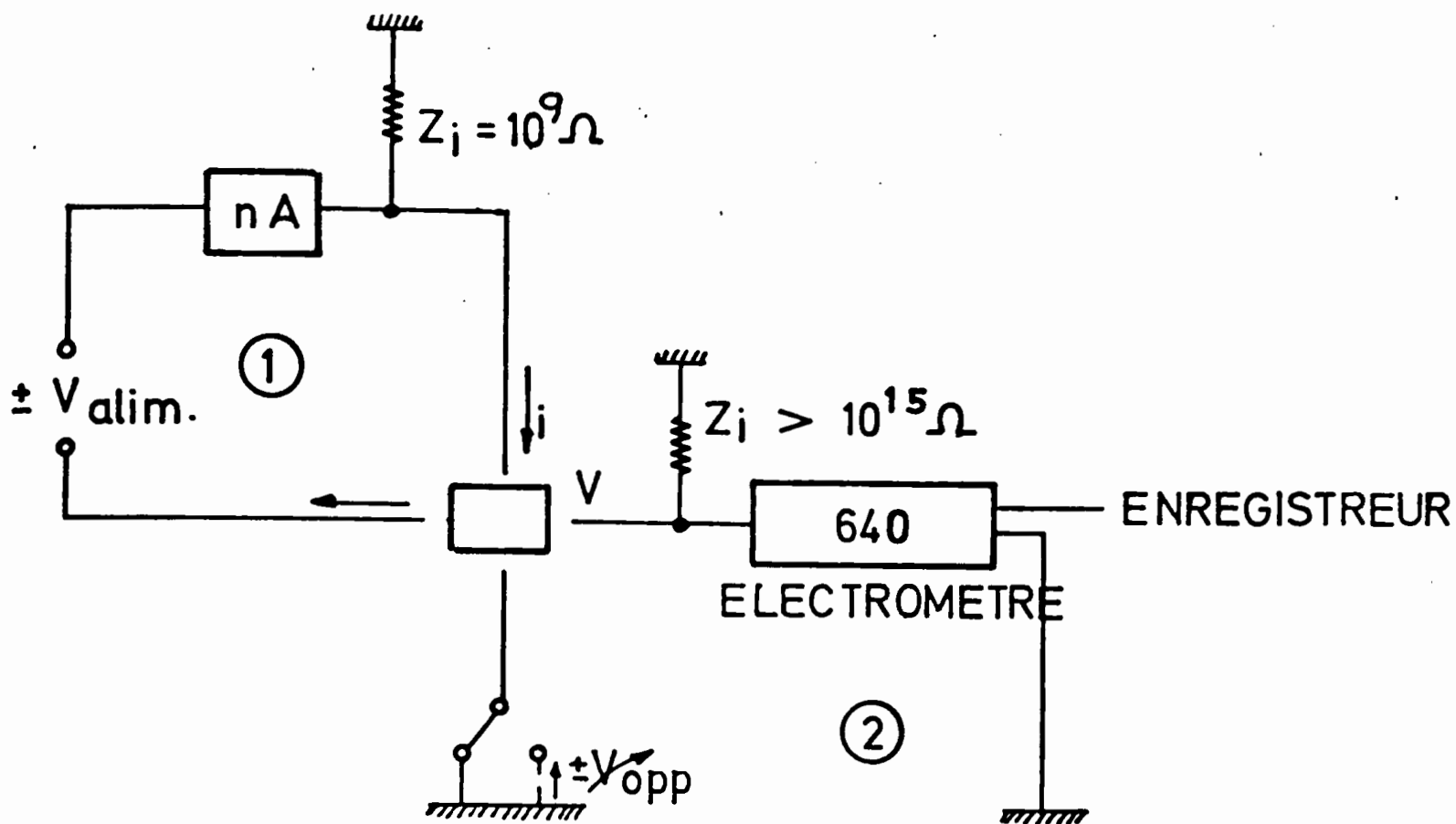
Les échantillons ont donc été découpés en forme de trèfle dans des plaquettes de  $30\ \mu$  d'épaisseur. Les opérations sont les suivantes :

- enrobage de la plaquette dans une cire très fluide, à  $60^\circ\text{C}$ , sur une lame porte-objet,
- mise en forme de trèfle (diamètre 6 mm) par sablage. Après la découpe, la cire est dissoute dans le trichloréthylène chaud. Le trèfle est rincé à l'alcool méthylique, puis séché. Quatre billes d'indium placées sur la circonférence du trèfle sont alors soudées par alliage dans un four, sous un flux d'argon. La température du four reste fixée pendant 5 minutes à  $400^\circ\text{C}$ . Le chauffage est ensuite coupé et le four revient à température ambiante en 40 minutes environ. A  $20^\circ\text{C}$ , avant et après la soudure, un balayage d'HCl permet le décapage de la surface du CdS, dans le four.

Le trèfle ainsi muni de ses quatre contacts, est posé au centre du porte-échantillon du cryostat, sur une mince pellicule de graisse silicone, qui assure collage et couplage thermique.

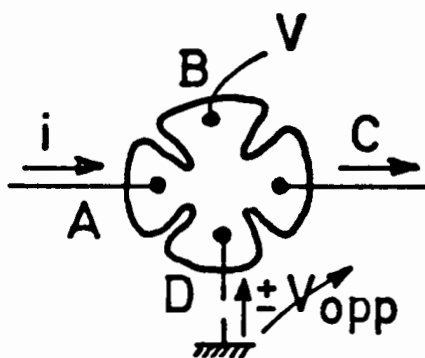
Les fils de connexion de diamètre  $50\ \mu$  préalablement indés, sont alors soudés aux contacts dont on vérifie l'ohmicité sur un traceur de caractéristiques.

La réalisation des contacts sur CdS par mouillage de l'eutectique indium-gallium-étain évite au matériau un traitement à  $400^\circ\text{C}$ , sous flux d'argon. Cette méthode, initialement utilisée, ne permet pas d'obtenir une bonne tenue mécanique des fils de connexion à l'échantillon, pendant les cycles de température qu'il subit.



### LES 3 MESURES DE VANDER PAUW

MESURE DE  $V_{HALL}$



MESURE DE  $\rho$

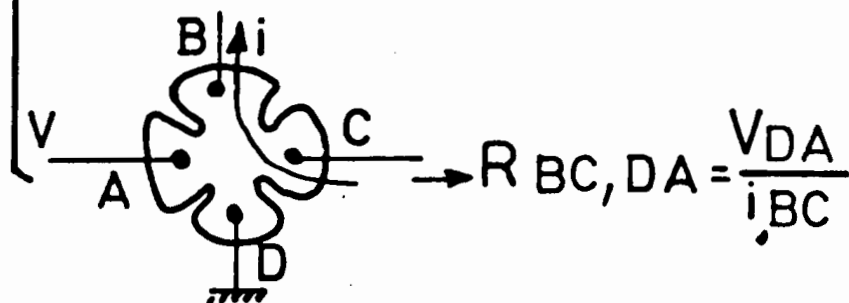
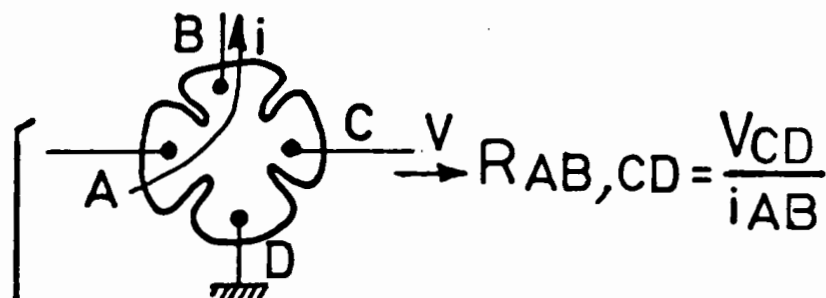
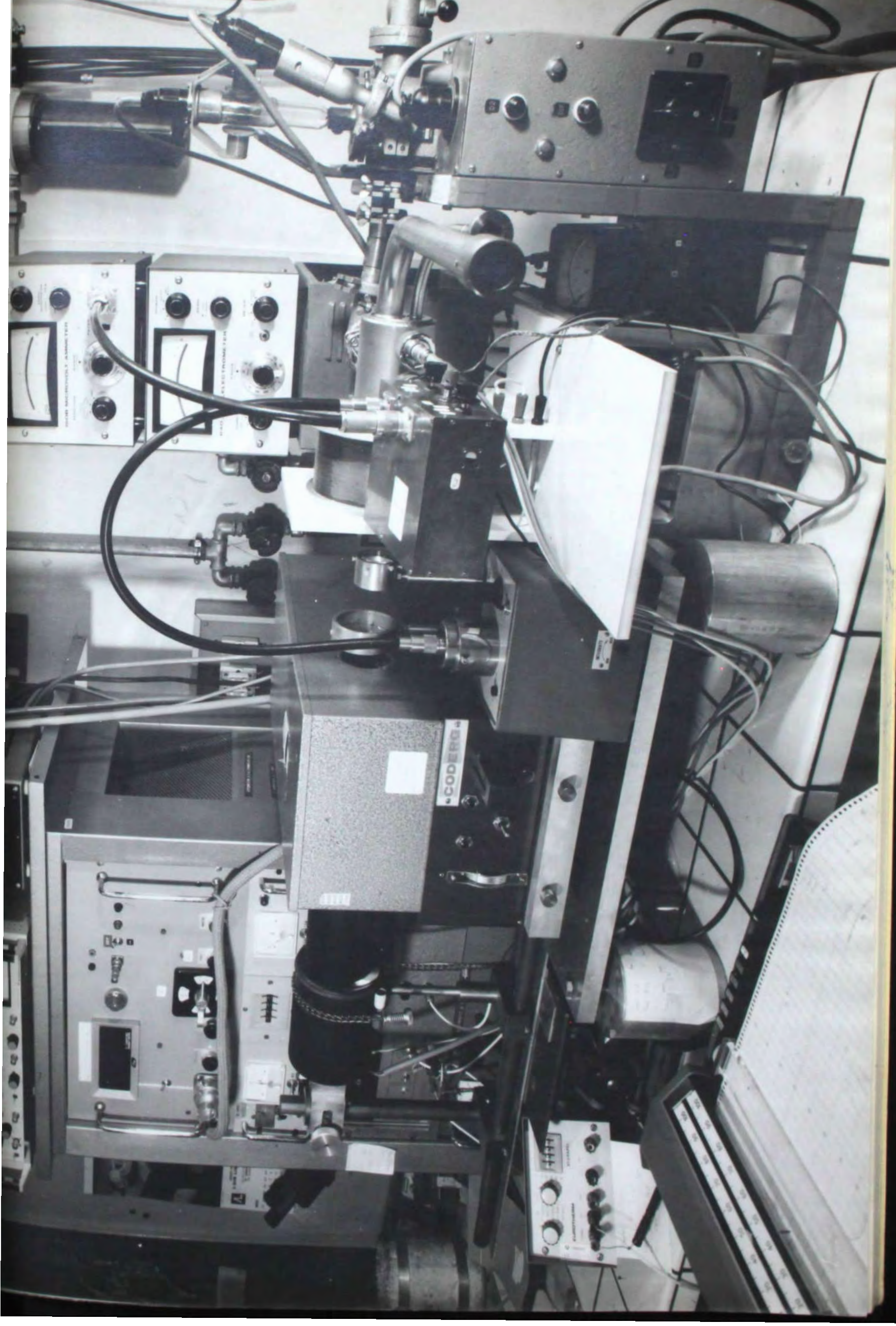
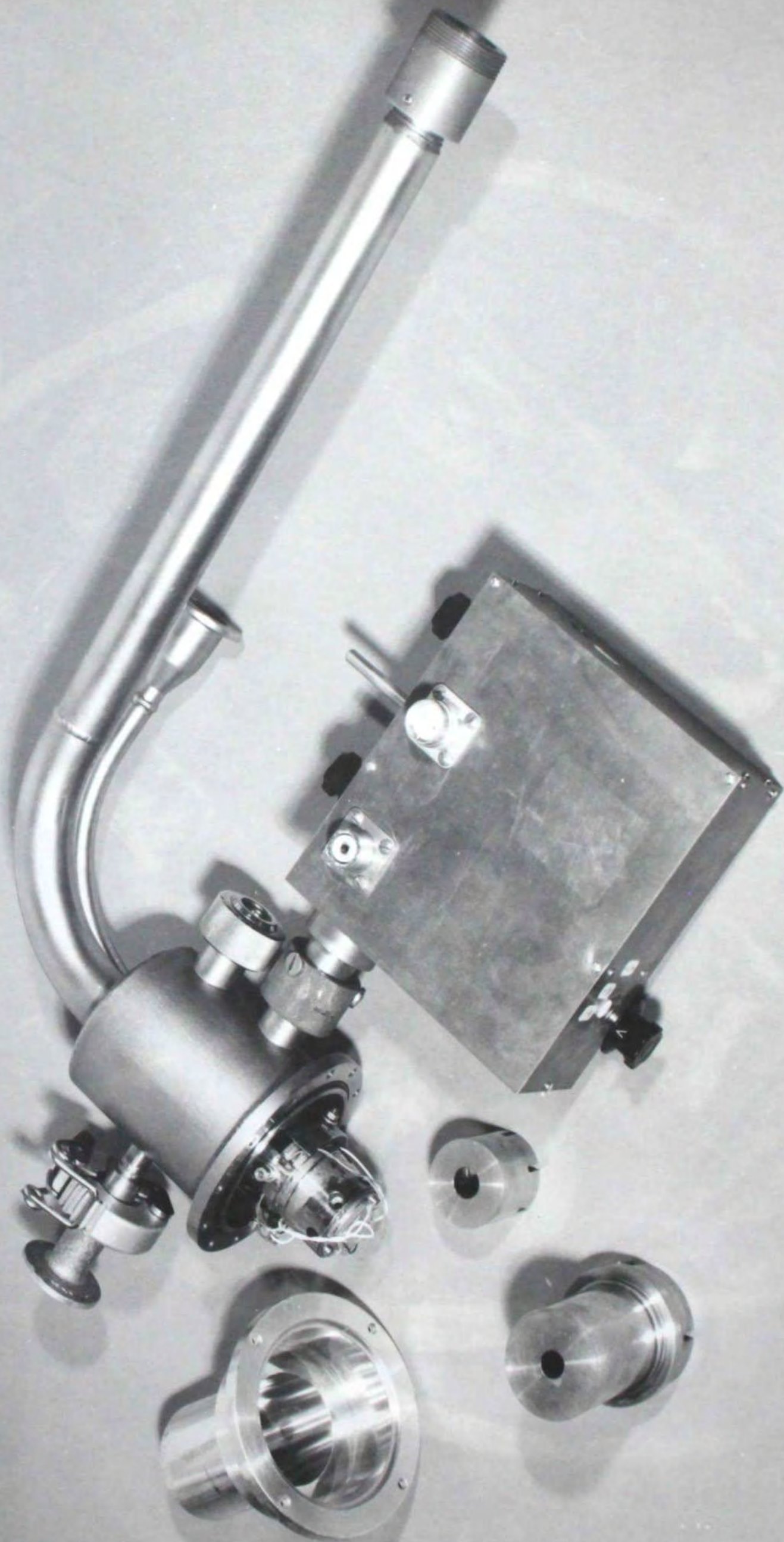


Fig n° 6

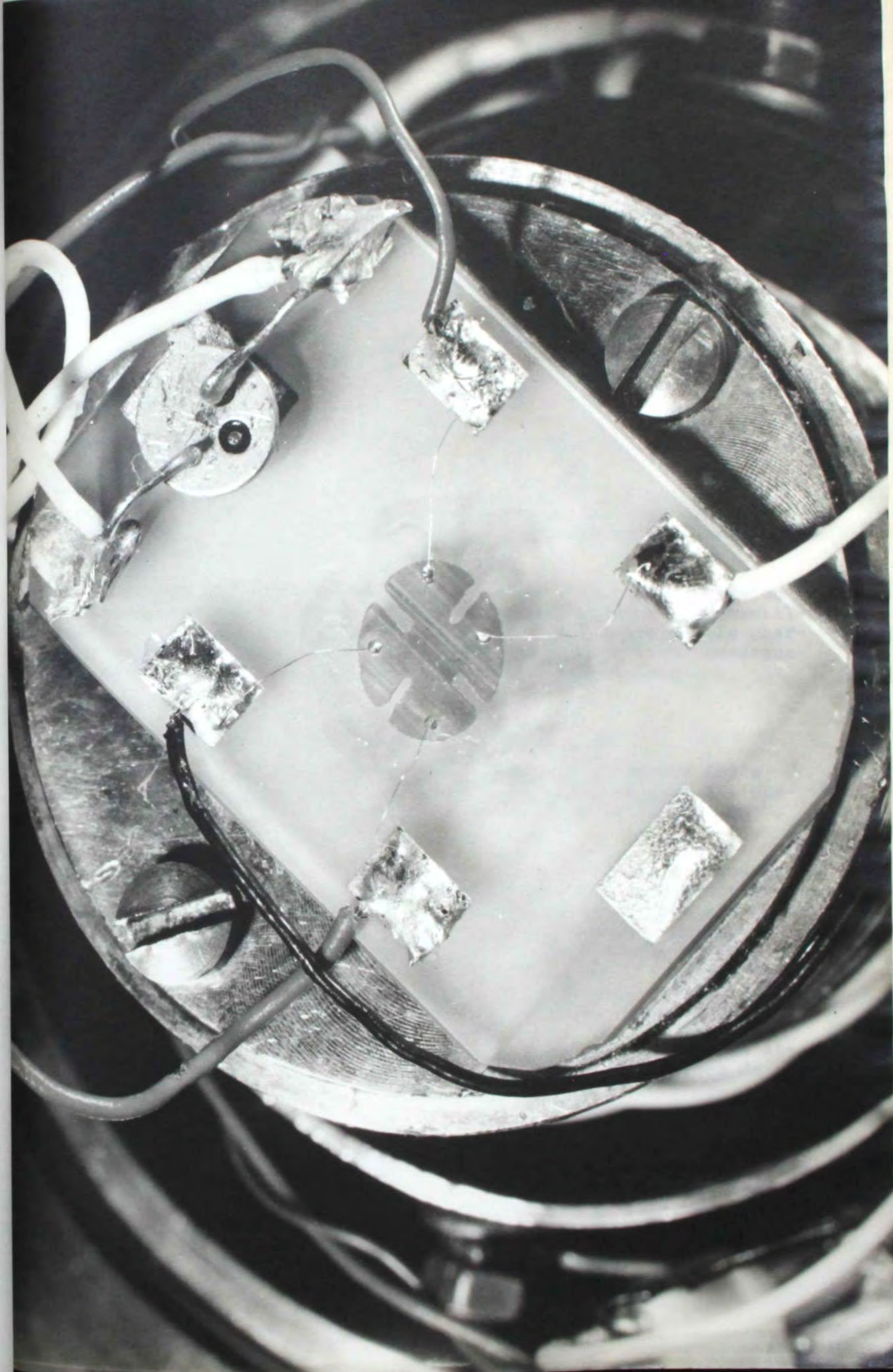














## V - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les résultats que nous présentons ont été obtenus dans les conditions suivantes :

- le trèfle reste sous vide, à  $10^{-4}$  torr, le temps que nécessite sa caractérisation;
- entre chaque mesure l'échantillon est laissé à l'obscurité complète : les premiers résultats montrent en effet qu'il est important de contrôler exactement, à température ambiante, la procédure d'éclairement.

Les spectres de TSC et de photoconductivité sont enregistrés en appliquant une tension continue de 40 V aux bornes de l'échantillon (dans ces conditions le courant n'est pas limité par la charge d'espace). Le défilement en longueur d'onde du monochromateur est tel qu'on se trouve à chaque instant à l'équilibre.

### V.1 - ECHANTILLONS NON INTENTIONNELLEMENT DOPES

Les mesures électriques faites sur des échantillons non dopés révèlent la grande dispersion de leurs caractéristiques. A l'obscurité, la densité de porteurs libres varie de  $10^{16}$  à  $10^7$   $\text{cm}^{-3}$ , selon l'échantillon.

Sur les plaquettes peu résistantes, la conductivité est gouvernée par un niveau donneur situé à 25 meV de la bande de conduction. Mais le plus souvent les plaquettes obtenues sont très résistantes ( $10^7$   $\Omega \times \text{cm}$ ). C'est sur ces échantillons que nous avons effectué les mesures de courant stimulé thermiquement et de photoconductivité : là encore les résultats sont très dispersés (fig 7 et 8, 9 et 10). Sur toutes ces plaquettes, quelque soit leur résistance, l'analyseur ionique révèle une pureté comparable.

Dans le cas de ces échantillons résistants, nous nous sommes attachés à étudier quelques aspects particuliers des courbes de TSC et de PC.

#### V.1.1 - Effet d'un prééclairement sur les spectres de TSC

Nous avons mis en évidence, sur le spectre de TSC de certains échantillons un pic à  $380^\circ\text{K}$  à la suite d'un prééclairement à haute température (fig. 11) d'une densité de  $10^{13}$  photons/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ .



Pour préciser comment la surface ou le volume sont impliqués dans ces modifications, nous avons distingué l'effet d'un prééclairement en surface (rayonnement d'énergie supérieure au gap, absorbé sur  $10^{-5}$  cm) de celui d'un prééclairement en volume (avec un rayonnement absorbé dans toute l'épaisseur de la platelette). Dans le premier cas la modification du spectre de TSC a lieu pour une température de prééclairement supérieure à  $250^{\circ}\text{K}$ , dans le second cas pour une température supérieure à  $340^{\circ}\text{K}$ .

D'autre part, à  $77^{\circ}\text{K}$  nous avons enregistré le spectre de photoconductivité de ces platelettes au voisinage du gap pour observer une variation éventuelle de la durée de vie des électrons à la surface et en volume à la suite de ce prééclairement. On constate une augmentation de la durée de vie en surface et de la contribution des excitons à la photoconductivité (fig. 12).

L'amplitude de l'effet observé diminue si on attend plus de 10 heures, à  $300^{\circ}\text{K}$ , entre le prééclairement et l'enregistrement des courbes de TSC et de PC.

Si, à la suite d'une rupture brutale de vide dans le cryostat l'échantillon est givré, on n'observera plus aucune modification sur les spectres de TSC et PC.

La situation de ce maximum, à  $380^{\circ}\text{K}$ , bien distinct des autres pics sur les courbes de TSC, en facilite l'analyse : si on éclaire l'échantillon vers  $200^{\circ}\text{K}$ , on remplit uniquement le piège qui lui est associé et on peut déduire la profondeur de ce piège à partir de la pente du  $\log i$  en fonction de  $1/T$ , au début du pic (fig. 13). Cette profondeur est de 340 meV.

La variation de la densité de porteurs libres avec la densité de photons absorbés dans l'échantillon permet de caractériser la cinétique de recombinaison : on se place à la température où apparaît le pic de TSC, avec une densité de porteurs du même ordre. La recombinaison est monomoléculaire (fig. 14) et la durée de vie de l'électron libre est alors de 50 ms.

Connaisant le mécanisme de recombinaison, on peut calculer la densité des pièges à partir de l'aire sous le pic de TSC.

Pendant le vidage des pièges,  $dn/dt$  est égal à :

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau} + \frac{dn}{dt} \sim 0 \rightarrow n_{t0} = \int_{\text{pic}} \frac{n}{\tau} dt = \frac{1}{\alpha^{-1}(\lambda)} \int \frac{i_{\text{TSC}}}{i(I)} dt$$

où  $i(I)$  est le photocourant pour l'intensité lumineuse  $I$  et la longueur d'onde  $\lambda$

$N_{t0}$  vaut environ  $2,5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  :

l'énergie d'ionisation du piège (340 meV) a été attribuée ultérieurement à un état de surface. nos résultats de photoconductivité confirment cette hypo

### V.1.2 - Analyse des autres pics de TSC

L'analyse des autres pics de TSC est beaucoup plus difficile. Nous allons l'illustrer en étudiant le pic à 92°K. L'étude de son flanc de montée permet d'attribuer au piège correspondant une profondeur de 100 meV environ : cette donnée est très imprécise puisqu'à 77°K le piège commence déjà à se vider. La lente décroissance du courant qui suit la fin de l'excitation n'est ni exponentielle, en  $\exp - t/\tau$ , ni de la forme  $1/(1 + at)$ . Elle ne fournit donc aucun renseignement simple sur la cinétique de vidage du piège. L'allure de cette décroissance peut être due au vidage simultané de plusieurs pièges : dans le cas d'une recombinaison monoparticulaire, elle se décomposerait alors en une somme d'exponentielles. Dans la situation considérée le phénomène est plus complexe parce que la durée de vie des porteurs libres  $\tau$ , varie avec leur densité. Les courbes  $n = f(I)$  (fig. 15) sont en effet caractéristiques d'une recombinaison contrôlée de façon différente en volume et en surface par les pièges (38). L'étude de  $\tau$  avec la température (fig. 16) confirme le rôle des pièges dans le mécanisme de recombinaison. La croissance du photocourant (fig. 17) sitôt après le début de l'excitation a une courbure initiale positive d'autant plus grande que la densité de photons est faible devant la densité de pièges à remplir.

L'analyse des courbes de TSC paraît complexe. Aussi avons nous étudié le comportement des pièges par une méthode différente pour compléter et préciser les renseignements fournis par le TSC.

A 300°K la mobilité des électrons libres est gouvernée par les phonons optiques et elle est indépendante de la densité de porteurs (fig. 18). A 77°K la contribution des impuretés (fig. 19) ionisées devient importante et  $\mu$  diminue de 5.500 à 2.750  $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ , lorsque  $n$  passe de  $10^{10}$  à  $10^{12} \text{cm}^{-3}$  (fig. 20). Selon le modèle de Bube (10)  $\Delta\mu$  est dû à une variation de la population électronique des centres diffusants, et donc à une variation de leur section efficace qui augmente jusqu'à  $10^{-10} \text{cm}^2$  lorsque ceux-ci sont ionisés.

$$\Delta \left| \frac{1}{\mu} \right| = \frac{m^*}{e} \Delta \left| \frac{1}{\tau} \right| \sim \frac{m^*}{e} v N_t \Delta (S_t)$$

Le centre observé est neutre lorsque le pseudoniveau de Fermi est en dessous de lui. Il est à environ 100 meV de la bande de conduction. Il a été rencontré, sur des échantillons recuits, par Woodbury (39) qui l'attribue à un défaut intrinsèque, disparaissant lorsqu'on laisse l'échantillon pendant plusieurs jours à température ambiante. Cet effet serait associé à la recombinaison des paires de Frenkel créées.

### V.2 - ECHANTILLONS DOPES AU LITHIUM

La concentration en lithium des échantillons dopés est de 40ppm. Les courbes de TSC (fig. 21) ne présentent pas de pic au delà de 350°K. On enregistre alors un courant d'obscurité dont l'énergie d'ionisation est de 950 meV, pour tous les échantillons.

A la suite d'un prééclairement on observe des modifications importantes sur les spectres de photoconductivité, enregistrés dans les mêmes conditions à 77°K : ainsi sur le même échantillon la structure excitonique peut se dessiner soit en pics (type I), soit en creux (type II) (Cf paragraphe III.2). On peut aussi faire apparaître ou disparaître un large maximum vers 2,525 eV. Sa position en énergie n'est pas fixe et il n'est pas attribué à un exciton lié (37) mais à une augmentation de la durée de vie de l'électron dans le volume.

Nous avons résumé dans le tableau 2 les diverses procédures qui induisent sur le spectre de PC les modifications observées. Nous distinguons deux séries de résultats.

- 1) Dans un premier cas l'échantillon est initialement de type I; sa courbe de photoconductivité présente un large maximum vers 2,525 eV tandis que le courant pour des énergies supérieures au gap est d'un ordre de grandeur inférieur au courant du maximum (fig. 22a).

A la suite d'un prééclairement en volume, à 370°K, ce maximum disparaît et le courant en surface, (énergie supérieure au gap), augmente d'un facteur 10 (fig.22b). Cet effet s'amplifie si on attend un jour entre le prééclairement et l'enregistrement du spectre de PC (fig.22 c).

A la suite d'un prééclairement en surface, à 370°K, le maximum de photoconductivité réapparaît à 2,525 eV et le courant en surface diminue (fig. 23 b). Un jour après le prééclairement l'amplitude du maximum a diminué légèrement.(fig. 23c)

Les modifications obtenues par prééclairement sont réversibles.

- 2) Dans le second cas l'échantillon est initialement de type II avec un maximum à 2,53 eV (fig. 24,25a) Comme dans le cas précédent un premier éclairement en volume fait disparaître ce maximum (fig.25 b). Après un éclairement de la surface, à 340°K les minimum de photoconductivité deviennent maximum et le courant de surface augmente d'un facteur 5 (fig.25 c).

Après un éclairement en volume, à 340°K, ou un chauffage de l'échantillon à 380°K sur la courbe de photoconductivité réapparaissent des minimum excitoniques (fig. 25 d).

Ces dernières modifications sont réversibles : la structure excitonique se dessine d'autant plus nettement sur les courbes de PC qu'un long intervalle de temps sépare leur enregistrement du prééclairement qu'a subi l'échantillon (fig.26). A la suite d'une détérioration de la surface consécutive à une rupture accidentelle de vide dans le cryostat, toute modification devient impossible. L'échantillon reste de type II, avec un maximum à 2,54 eV.

	type de l'échantillon	Valeur relative du courant en surface $i_s$ ( $h\nu > E_g$ ) et du courant en volume $i_v$ ( $h\nu < E_g$ )	Illustration
Première série de résultats			
initialement	I	$i_v \gg i_s$	Fig. 22 a
Après prééclairage "en volume"	I	$i_v \searrow$ $i_s \nearrow$	Fig. 22 b
Après un prééclairage "en surface"	I	$i_v \nearrow$ $i_s \searrow$	Fig. 23 b
		} effet réversible	
Seconde série de résultats			
initialement	II	$i_v > i_s$	Fig. 24a ou 25 a
Premier éclairage "en volume"	II	$i_v \searrow$ 0	Fig. 25b
Premier éclairage "en surface"	I	$i_v = 0$	Fig. 25c
éclairage "en volume"	II	$i_v = 0$	Fig. 25d
		} effet réversible	
Après rupture de vide dans le cryostat et "givrage de la surface"	II	$i_v \nearrow$	Toute modification est désormais impossible

Les figures 22c et 26 illustrent, pour chacun des cas, comment évoluent les modifications obtenues lorsqu'on attend plus qu'une heure entre le prééclairage à 380°K et l'enregistrement du spectre de PC.

Tableau n° 2  
 Modifications des spectres de photoconductivité enregistrés, à 77°K, sur des échantillons de CdS dopés au lithium.

## VI - INTERPRETATION

L'interprétation des modifications observées sur les spectres de photoconductivité doit tenir compte de trois aspects de ces effets : ils sont spécifiques des échantillons dopés au lithium, ils sont induits par un éclairage à une température située au-dessus d'un certain seuil, ils dépendent des conditions de surface. D'autre part, aucune variation du spectre de TSC ne leur est associée.

### VI.1 - QUELQUES IDEES PHYSIQUES A LA BASE DU MODELE PROPOSE

Avec un rayon ionique de  $0,6 \text{ \AA}$ , on s'attend à ce que le lithium diffuse très facilement dans les cristaux. Reiss et Fuller (40) ont étudié comment le lithium ionisé, se déplaçant dans le germanium ou le silicium, peut être "capturé" par un accepteur ionisé et former une paire donneur-accepteur. A  $300^\circ \text{ K}$ , le temps de relaxation pour l'association des deux ions est de l'ordre de la seconde, à  $195^\circ \text{ K}$  il est de  $10^5 \text{ s}$ , quelques jours environ dans un échantillon de Ge dopé avec un ppm de lithium et de gallium. Ces mesures justifient l'hypothèse de la mobilité du lithium : on peut penser que ces phénomènes se produisent aussi dans le CdS.

Pour démontrer, dans le CdS, que le simple donneur de compensation est un lithium interstitiel, Henry (1) a appliqué un champ électrique élevé aux deux extrémités d'une "aiguille" de CdS pour faire diffuser vers l'extérieur ce lithium interstitiel et laisser l'échantillon de type p. Avec un champ de  $8 \times 10^3 \text{ V/cm}$ , il observe une diminution lente de la résistance du matériau, ce qui peut s'interpréter comme une "décompensation" du CdS par diffusion du lithium interstitiel.

Nous avons souligné l'existence de champs électriques de l'ordre de  $10^5 \text{ V/cm}$  à la surface d'un semi-conducteur où des atomes sont chimisorbés. Si la zone de charge d'espace est étendue à tout le volume, le champ électrique reste encore de l'ordre de  $10^3 \text{ V/cm}$ . Il est donc possible d'envisager le déplacement des atomes de lithium interstitiel ionisés chargés positivement, vers la surface du matériau, lorsque celle-ci porte des charges négatives. Dans une platelette dopée à 10 ppm dont l'épaisseur est de  $10 \mu$ , un tel effet peut concerner tous les atomes de lithium du volume: le nombre total d'atomes de lithium pour une surface de  $1 \text{ cm}^2$  est de  $10^{14}$  et le nombre de sites de physisorption est de  $10^{15}/\text{cm}^2$  dans l'hypothèse où il en existe un par atome de cadmium ou de soufre en surface.

En se déplaçant ainsi le lithium modifie l'état électrique de la surface et, par là, l'aspect du spectre de photoconductivité pour des énergies supérieures au gap.

Dans le modèle que nous proposerons la température qu'il faut atteindre pour modifier les spectres de PC est celle à partir de laquelle le lithium devient suffisamment mobile pour induire les changements observés.

## VI.2 - HYPOTHESES SUR LA PARTICIPATION DES EXCITONS A LA PHOTO-CONDUCTIVITE ET SUR LE COMPORTEMENT DE L'OXYGENE A LA SURFACE DU CdS

Participation des excitons à la photoconductivité.

L'exciton libre créé dans le matériau peut se recombinaison directement, ou après piègeage sur un défaut : il y a création, dans ce cas, d'un photon et pas de participation à la photoconductivité. La présence sur les courbes de photconductivité d'une structure excitonique implique la dissociation de l'exciton. Nous ferons l'hypothèse que le type des courbes de P.C est contrôlé par le mécanisme de dissociation.

Nous supposerons que l'apparition d'un maximum de photocourant correspond à un maximum d'absorption excitonique lorsqu'il existe en surface une zone de charge d'espace dont la largeur est inférieure à  $10^{-5}$  cm, c'est-à-dire à la situation où la charge négative piégée en surface - par des atomes chimisorbés - est compensée par une charge positive située sur une profondeur de  $10^{-5}$  cm.

En effet, l'existence en surface d'un champ électrique élevé provoque la dissociation des excitons libres créés à une profondeur inférieure à la longueur de diffusion excitonique  $L_d$  : au maximum d'absorption correspondra le maximum d'excitons dissociés.

De plus, le taux de recombinaison des porteurs sur les centres situés à l'intérieur de la zone de charge d'espace diminue lorsque le champ électrique augmente : celui-ci sépare l'électron et le trou et rend moins probable la capture successive de ces deux types de porteurs sur les centres recombinants. L'existence d'un champ électrique à la surface augmente la durée de vie de l'électron créé en surface  $\tau_s$  par rapport à celle de l'électron créé dans le volume  $\tau_v$ , ce qui est aussi favorable à l'apparition d'un maximum excitonique. L'échantillon est alors de type I.

En l'absence de champ électrique, les excitons peuvent se dissocier dans le volume sur les accepteurs ionisés : le nombre d'excitons dissociés sera maximum lors du minimum d'absorption. L'échantillon est alors de type II.

### Mécanisme d'adsorption de l'oxygène

Les pièges situés à la surface des platelettes de CdS ont été attribués à l'oxygène absorbé. Les électrons capturés sur ces pièges sont compensés par une zone de charge positive : la courbure des bandes près de la surface est proportionnelle à la

densité de charges positives.

Pour qu'une telle situation s'établisse dans le matériau, il faut qu'il existe des sites d'adsorption et qu'il soit possible de créer une zone de charge d'espace positive dans le matériau : dans nos conditions expérimentales, la densité de porteurs libres est trop faible ( $\sim 10^9/\text{cm}^3$ ) pour compenser les électrons piégés en surface.

Nous supposons que l'échantillon sera de type I s'il y a dans le matériau des donneurs non compensés susceptibles de s'ioniser et de réaliser cette zone de charge d'espace positive nécessaire à la chimisorption. Dans les échantillons de type II, l'oxygène pourra établir une liaison avec un donneur situé à la surface, une lacune de soufre par exemple. Cette liaison n'induit pas de champ électrique près de la surface et elle est plus solide que la liaison de l'atome chimisorbé avec le matériau.

Cette hypothèse semble confirmée par les études de désorption (33) à la suite d'un chauffage de la plaquette : l'oxygène, sur les échantillons de type II est plus difficile à désorber: sur leur spectre de désorption, il n'y a pas de maximum à  $130^\circ\text{C}$ , comme avec le type I. De plus les propriétés électriques des échantillons de type I sont très sensibles à la pression d'oxygène ambiant. Il n'en est pas de même avec les échantillons de type II pour lesquels la présence d'oxygène ne modifie pas la zone de charge d'espace.

### VI.3 - ESSAI D'INTERPRETATION DES RESULTATS

Le lithium ionisé peut diffuser dans le CdS, à  $380^\circ\text{K}$ . Le sens de cette diffusion dépendra de la présence d'oxygène en surface. Chacun des mécanismes proposés est illustré sur le tableau III.

Initialement dans le matériau des atomes de lithium interstitiels, donneurs ionisés, compensent ceux qui se trouvent en site substitutionnel (accepteurs ionisés). Par un éclaircissement en volume ( $\sim 10^{16}$  photons/cm<sup>3</sup>xs) les trous libres créés sont piégés sur le niveau accepteur situé à 170 meV de la bande de valence.

Le rapport de la probabilité de capture à la probabilité d'émission d'un trou piégé est de l'ordre de 100. On considère alors que tous les atomes de lithium substitutionnels sont neutralisés et que le lithium interstitiel, ionisé positivement, peut être sollicité par le champ électrique.

- Dans le cas d'un échantillon de type I, à  $380^\circ\text{K}$ , le champ électrique existe dans tout le volume.

Par un éclaircissement en volume, le lithium interstitiel diffuse vers la surface. La durée de vie de l'électron dans le volume diminue, le niveau accepteur non compensé favorisant la recombinaison.



Par un éclaircissement en surface, à 380 °K on désorbe l'oxygène : les électrons créés sont piégés sur les donneurs profonds ionisés, dans la zone de charge d'espace, et les trous sur l'oxygène chimisorbé. Le champ électrique diminué et le lithium s'homogénéise dans le matériau. A nouveau la durée de vie des électrons dans le volume augmente.

L'échantillon reste de type I : par la présence de donneurs profonds non compensés l'oxygène sera chimisorbé.

- Dans le cas d'un échantillon de type II, à 380 °K, l'effet d'un éclaircissement en surface sera différent, étant donnée l'absence de zone de déplétion. Les trous seront piégés dans le volume et les électrons sur l'oxygène.

Initialement un éclaircissement en volume sépare les paires lithium interstitiel - lithium substitutionnel : le lithium ionisé ne diffuse pas jusqu'à la surface à cause de la faible quantité de charge qui y est accumulée. L'échantillon reste de type II.

Par un éclaircissement en surface l'oxygène est chimisorbé et le lithium interstitiel se concentre près de la surface. L'échantillon devient de type I.

Un éclaircissement en volume ou un réchauffement de l'échantillon vont désorber l'oxygène et faire disparaître le gradient de concentration de lithium qui était apparu. L'échantillon est à nouveau de type II. En raison de l'absence de zone de charge d'espace, la recombinaison sur la surface est possible et la durée de vie de l'électron dans le volume n'augmente pas.

Le "givrage" de la surface, en interdisant la chimisorption d'oxygène, bloque toute possibilité de changement de type.

Ce modèle simple rend compte qualitativement des modifications observées sur les courbes de photoconductivité. Ces seules courbes ne donnent pas assez de renseignements directs pour préciser les différents éléments de ce modèle, ceci à cause de la diversité des processus impliqués dans les phénomènes de photoconductivité et en particulier de la photoconductivité due aux excitons.

D'autre part, en limitant les éléments de ce modèle, nous avons ignoré la complexité de ce qui se passe en surface, et l'existence éventuelle dans le matériau, de zones plus riches en lithium, près des lignes de dislocation.

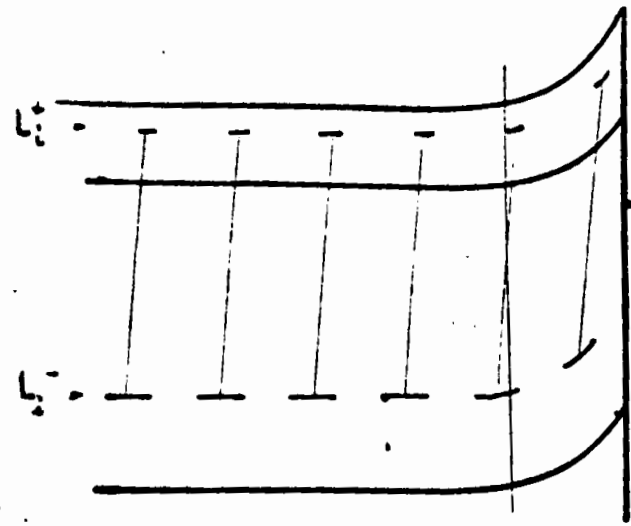
Il serait donc important de procéder à des expériences complémentaires et notamment :

- de mesurer sur ces échantillons les variations de hauteur de la barrière de surface, pour suivre la cinétique de chimisorption et voir si les échantillons de type II correspondent à une faible valeur de cette hauteur ;



- de vérifier l'hypothèse du déplacement des atomes de lithium interstitiels en regardant si on observe, sur le spectre de fluorescence, un changement des raies donneur-accepteur ou du rapport de l'intensité des raies  $I_1$  et  $I_2$ , attribuées respectivement au lithium substitutionnel et interstitiel. La luminescence en question provient d'une zone très proche de la surface (l'excitation se fait sur une profondeur de  $10^{-5}$  cm environ); elle sera donc très sensible aux effets de surface et à une modification de la répartition globale du lithium dans le matériau. Pour être significative, cette expérience devait être faite dans des conditions de surface bien contrôlées ;
- d'étudier plus précisément l'influence du gaz ambiant sur les platelettes en travaillant en ultraviolet.

Fig 1: l'échantillon est initialement de type I



Situation initiale

$$(L_i^+)_{int} - (L_i^-)_{sub}$$

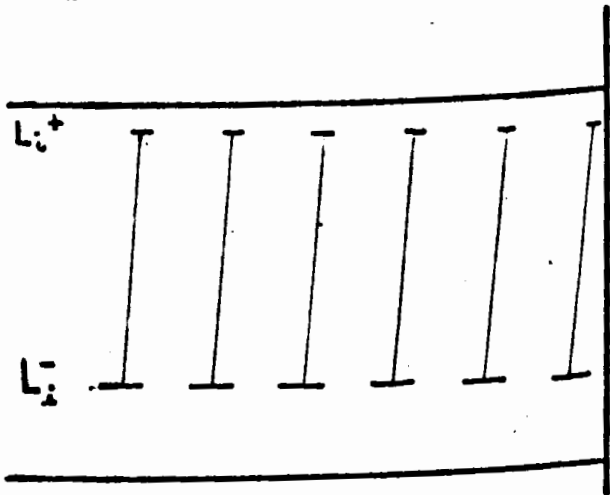
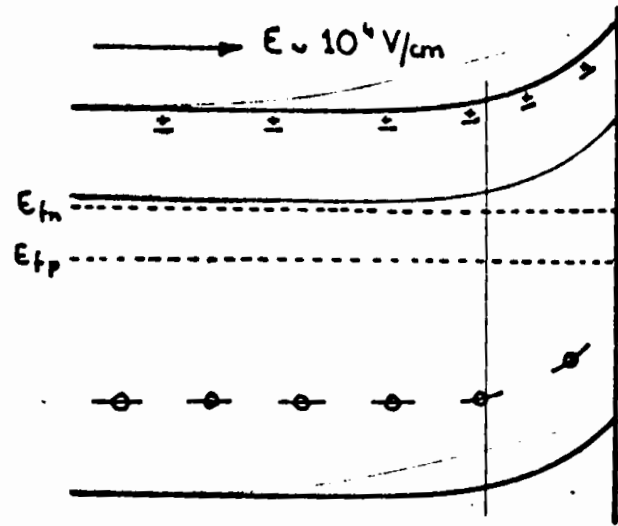


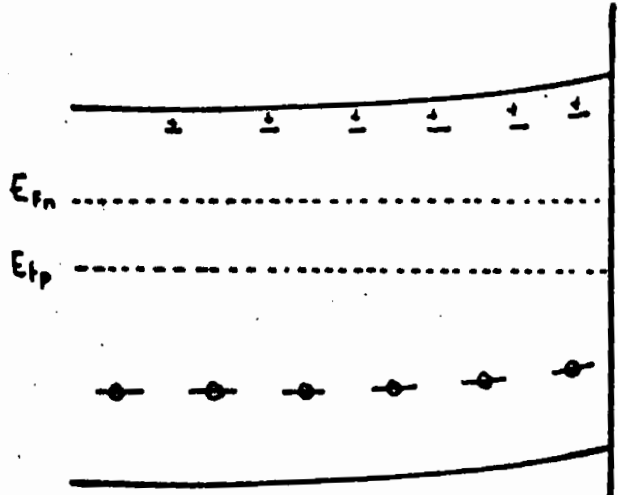
Fig 2: l'échantillon est initialement de type II

separation des paires  $(L_i^+ - L_i^-)$   
déplacement vers la surface du  $L_i^+$



Premier éclaircissement en volume

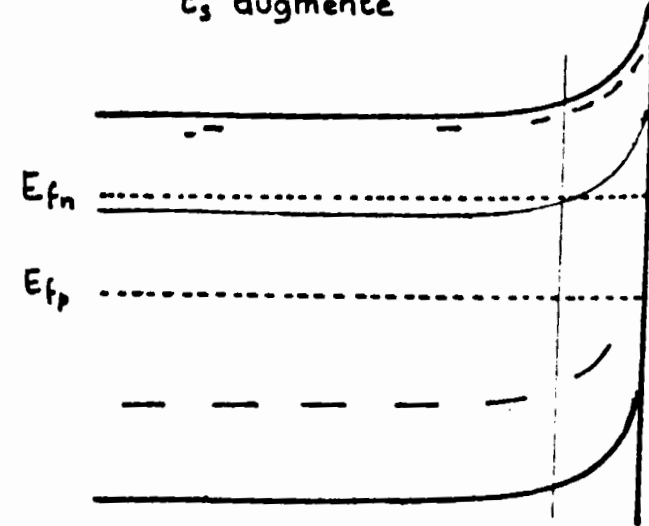
— pendant, à 380°K  
— à 380°K, à l'obscurité



—  $E \sim 10^3$  V/cm

diminution de la durée de vie en volume ( $\tau_v$ )

$\tau_s$  augmente



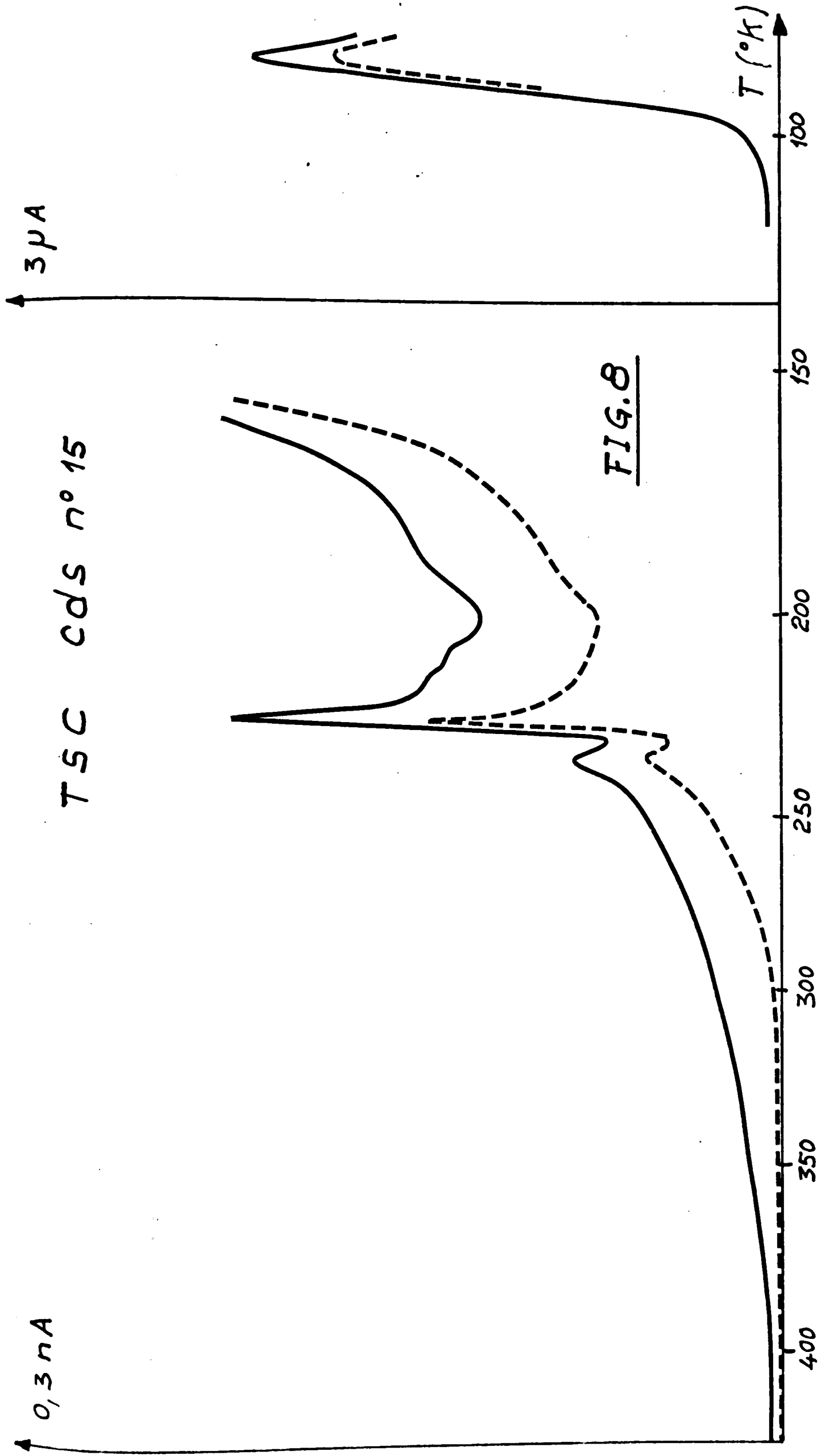
- après, à 77°K

### CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons mis au point un ensemble de mesures permettant l'étude de matériaux semiconducteurs résistants ( $10^{10} \Omega \text{ cm}$ ) dans une large gamme de température (5 à 400°K) en présence d'un éclaircissement variable en longueur d'onde et en énergie, d'un champ magnétique continu ou alternatif et d'un champ électrique.

D'autre part, nous avons mis en évidence les limitations des méthodes de T S C chaque fois que la surface joue un rôle important et qu'on ne se trouve pas en présence d'une "situation statique" dans le matériau (diffusion du lithium dans le sulfure de cadmium par exemple).

Des mesures de photoconductivité à 77°K dans la région du gap sur des échantillons de CdS dopés au lithium ont permis de corréler la diffusion du lithium à la présence d'oxygène adsorbé sur la surface de l'échantillon.



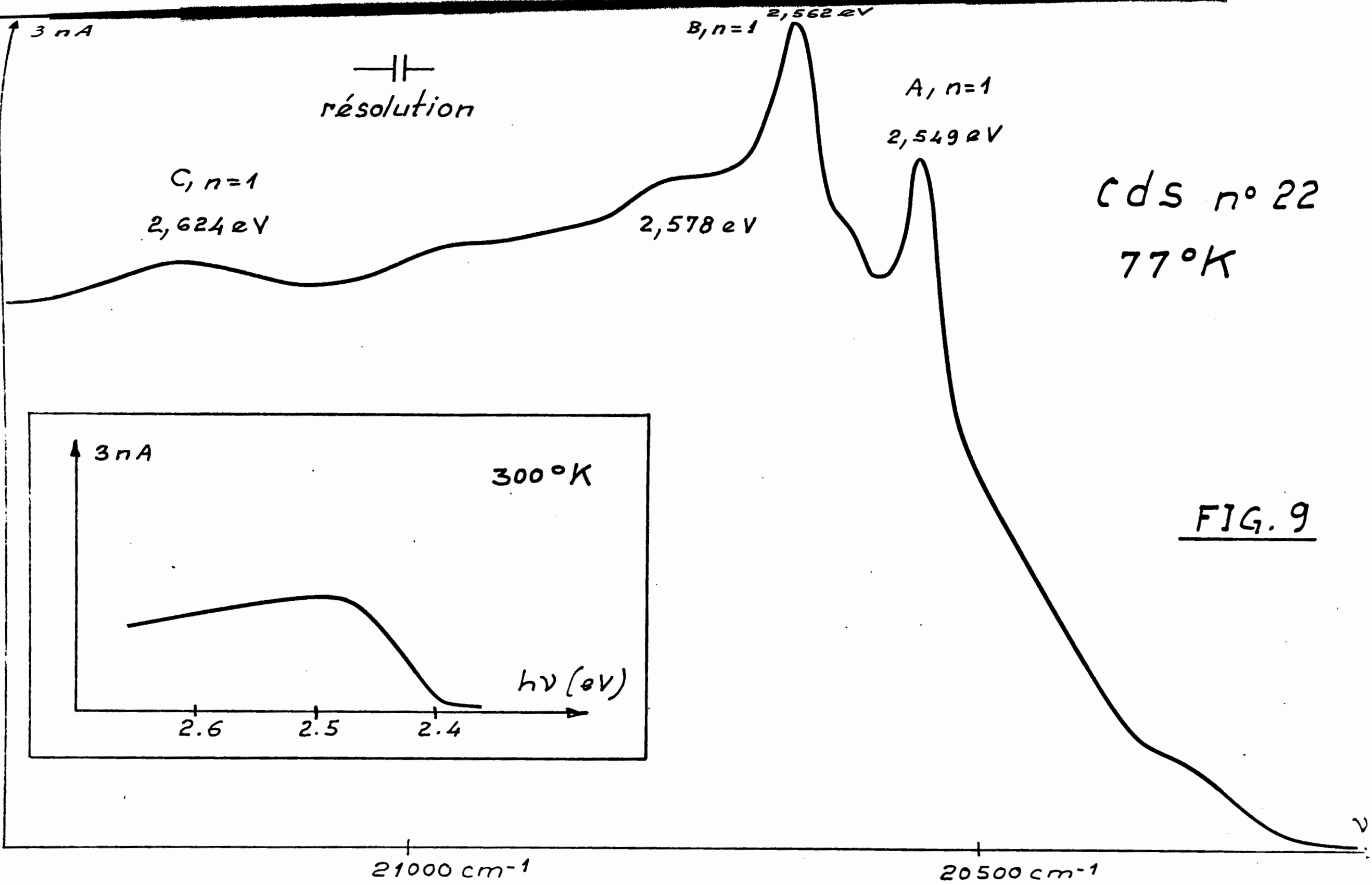
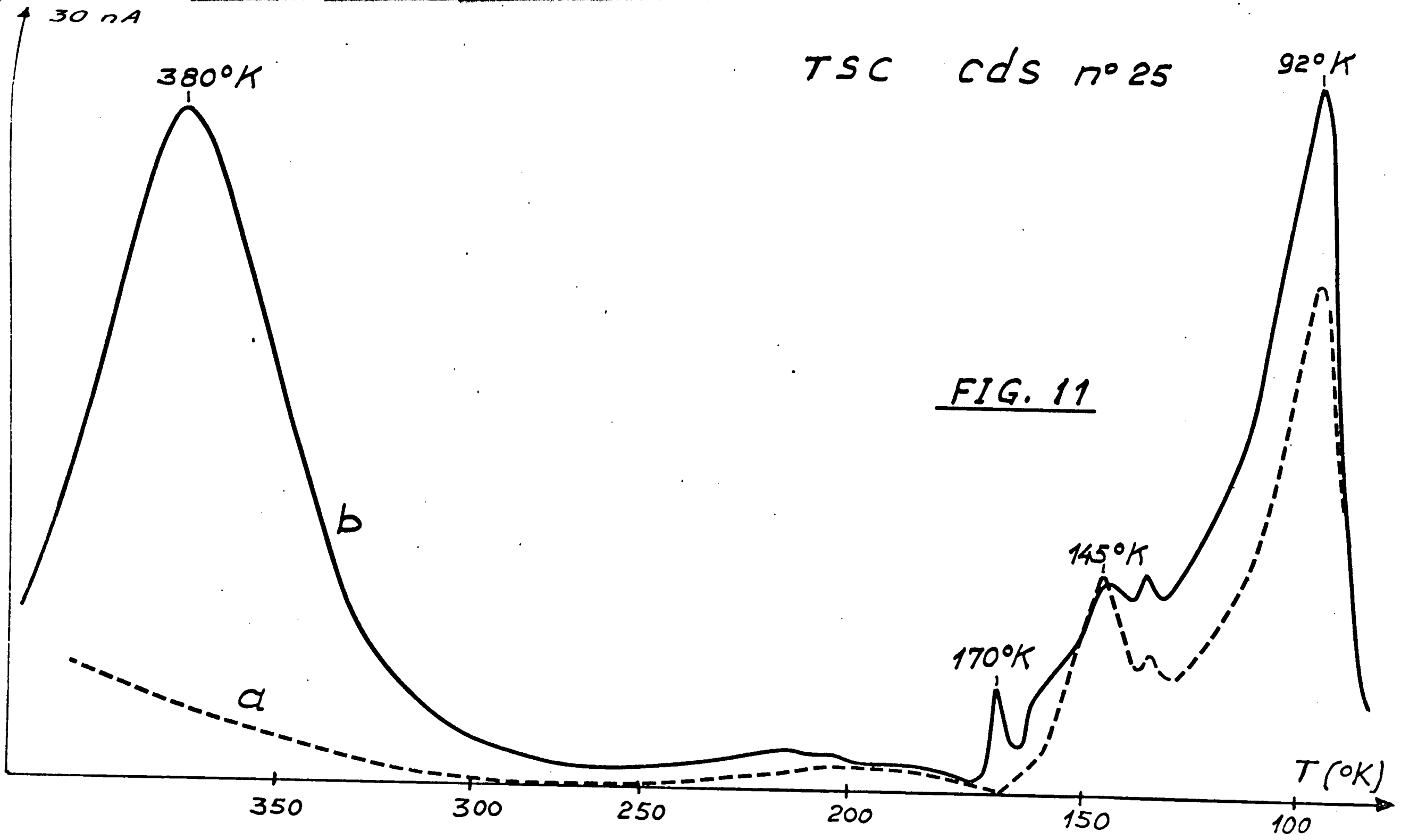



FIG. 9



3  $\mu$ A

CdS n°25  
77°K

  
résolution

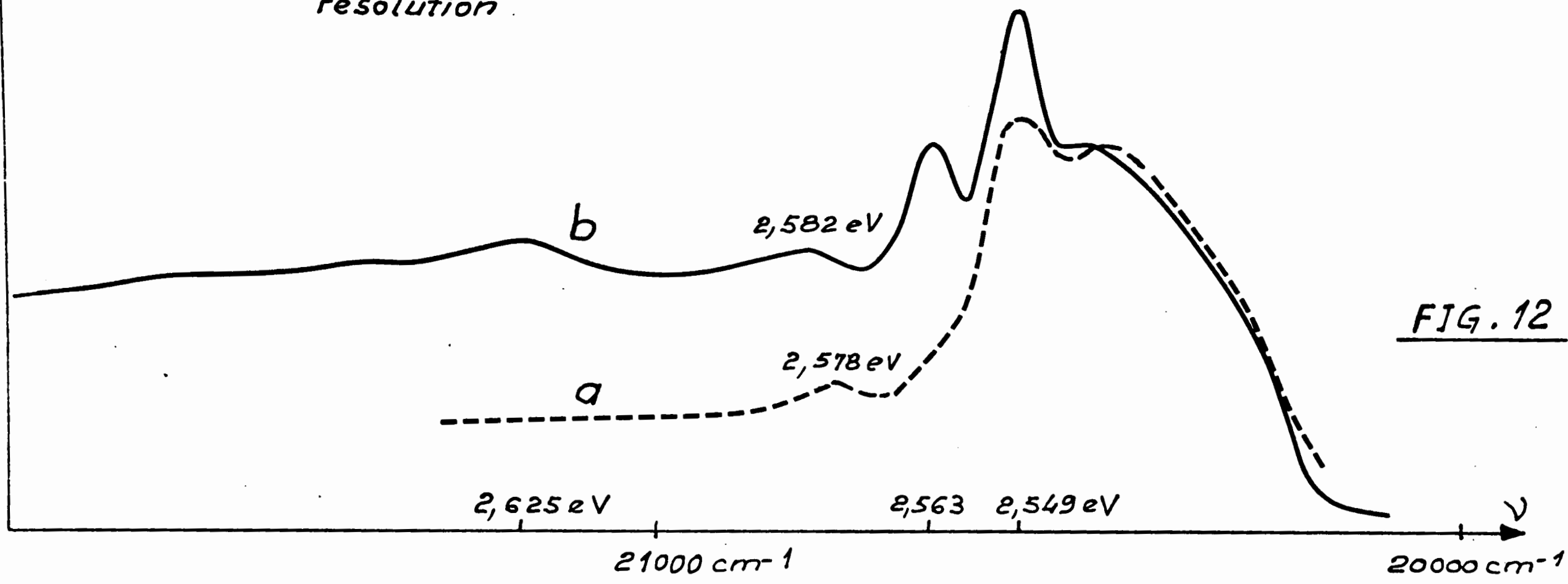


FIG. 12

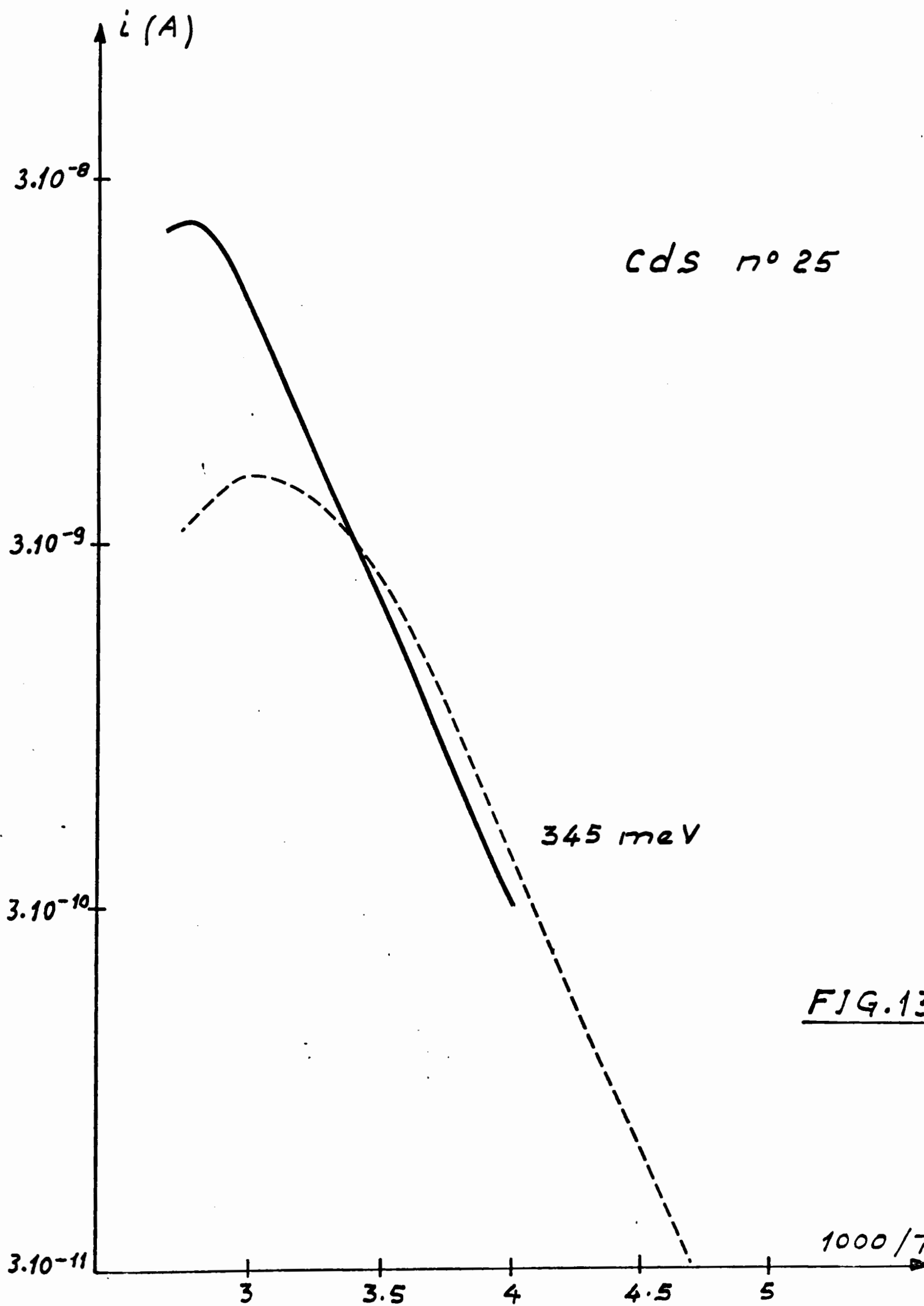
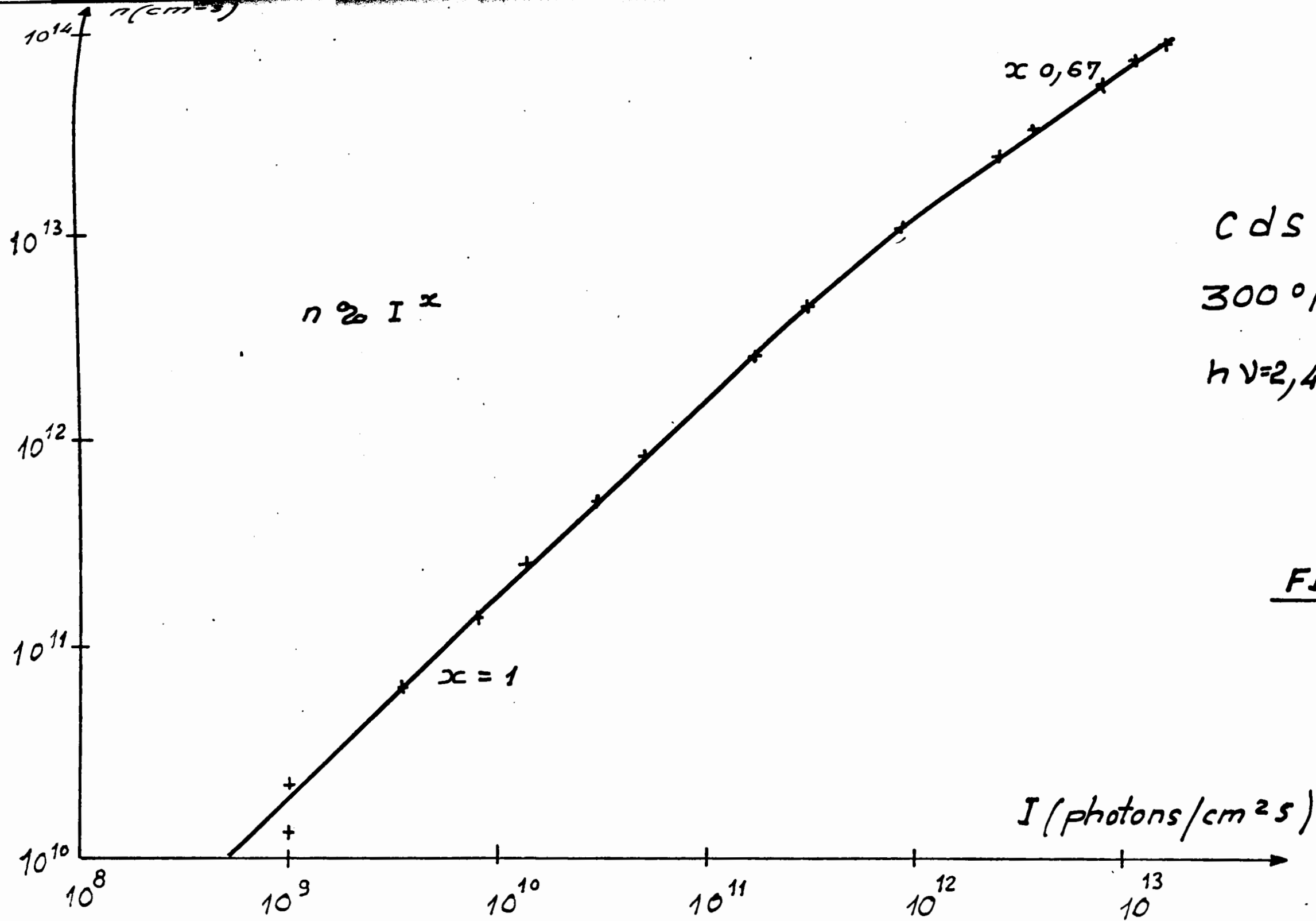


FIG. 13





CdS n°25  
300°K  
 $h\nu = 2.42 \text{ eV}$

FIG. 14

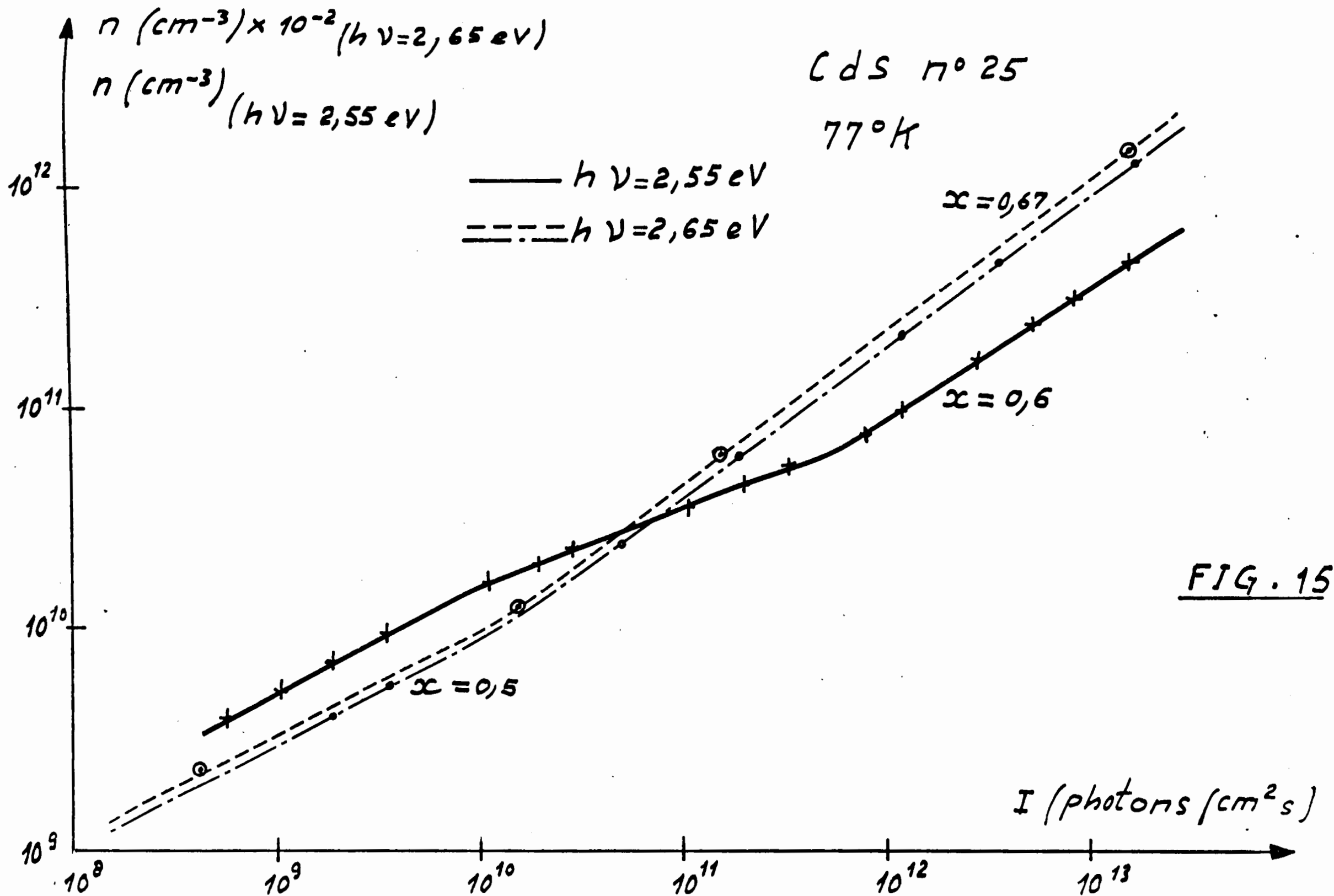


FIG. 15

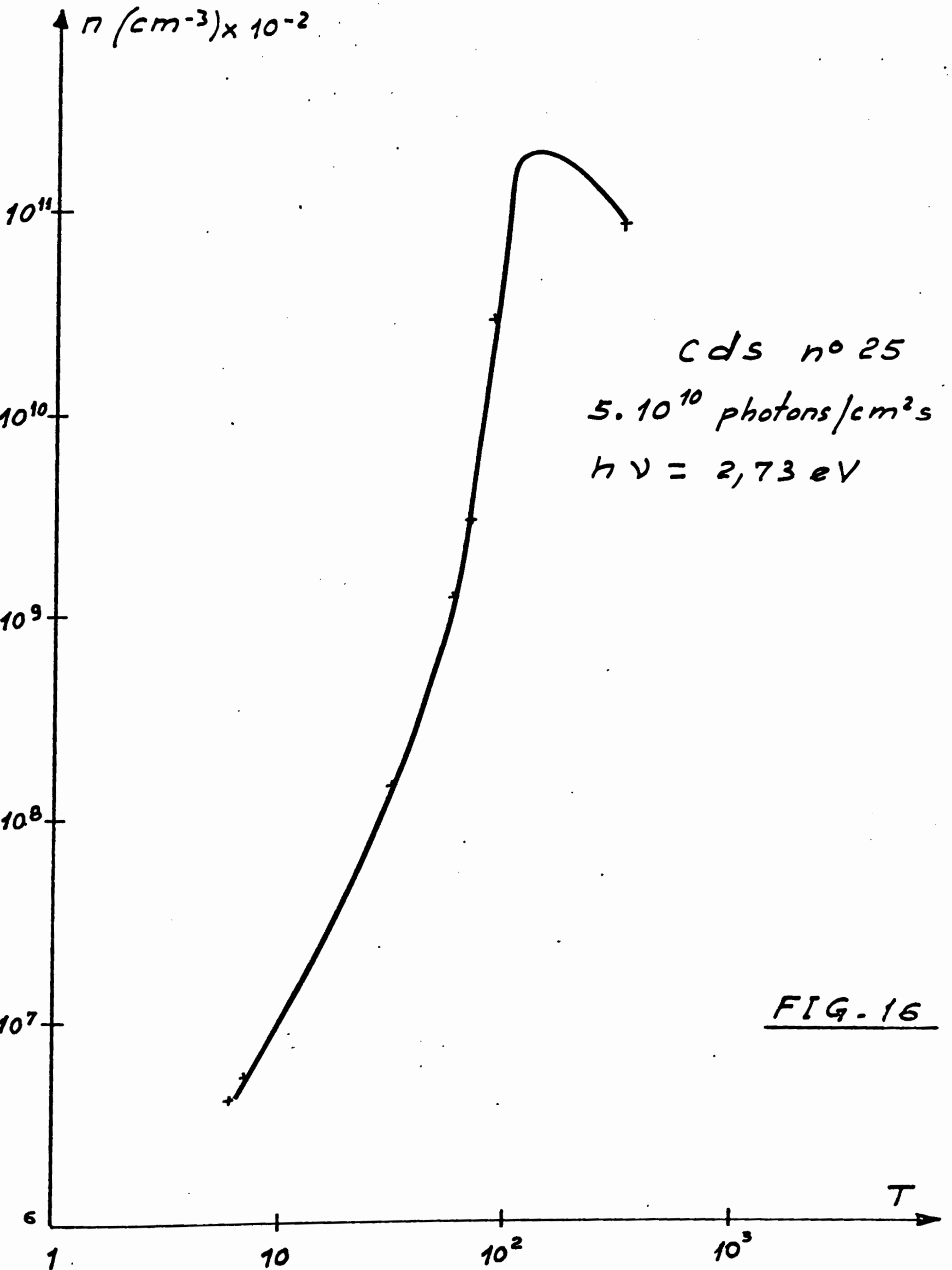


Photo-Hall 300°K

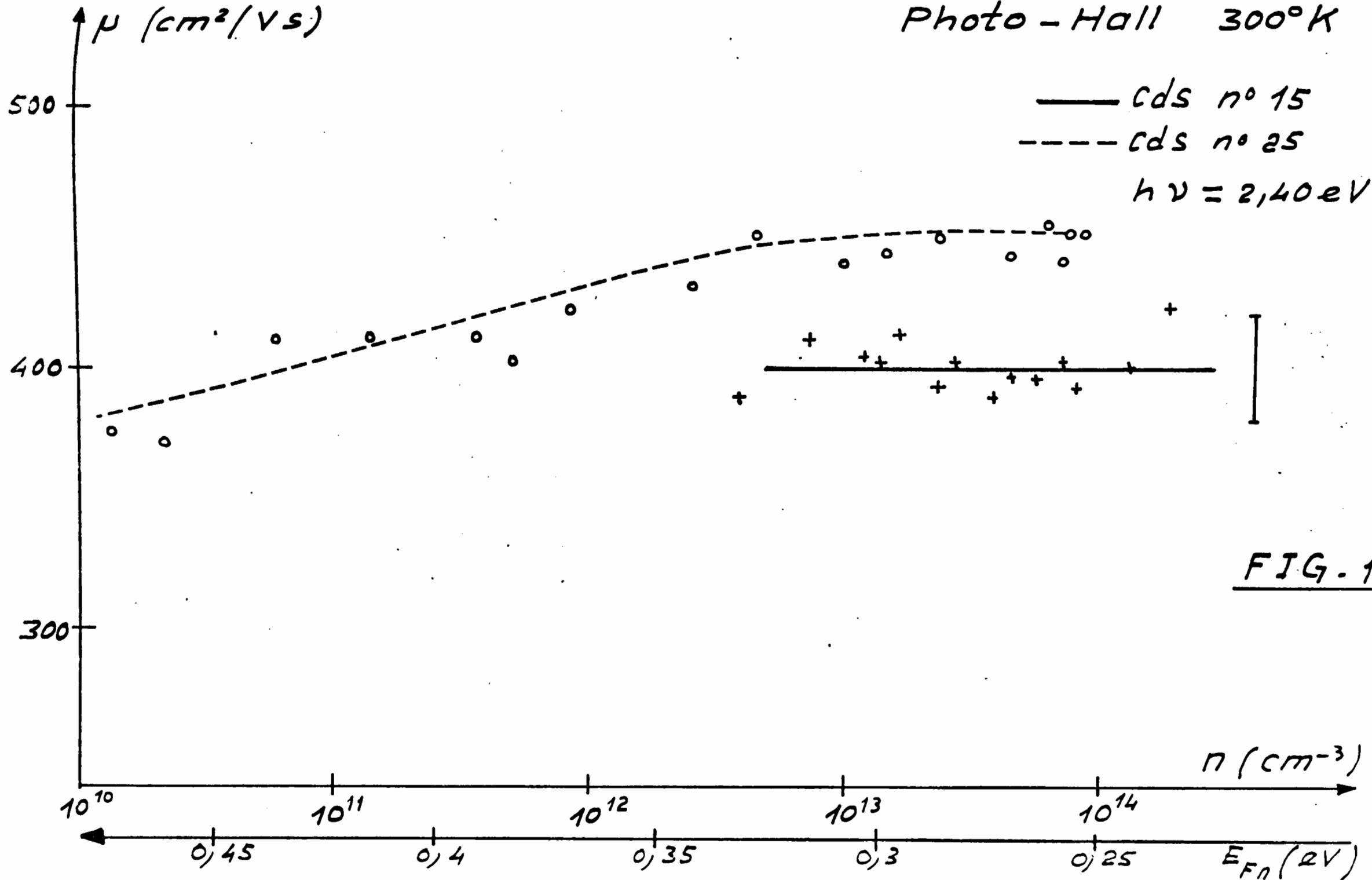


FIG. 18

Photo - Hall

Cds n° 25

$h\nu = 2,73 \text{ eV}$

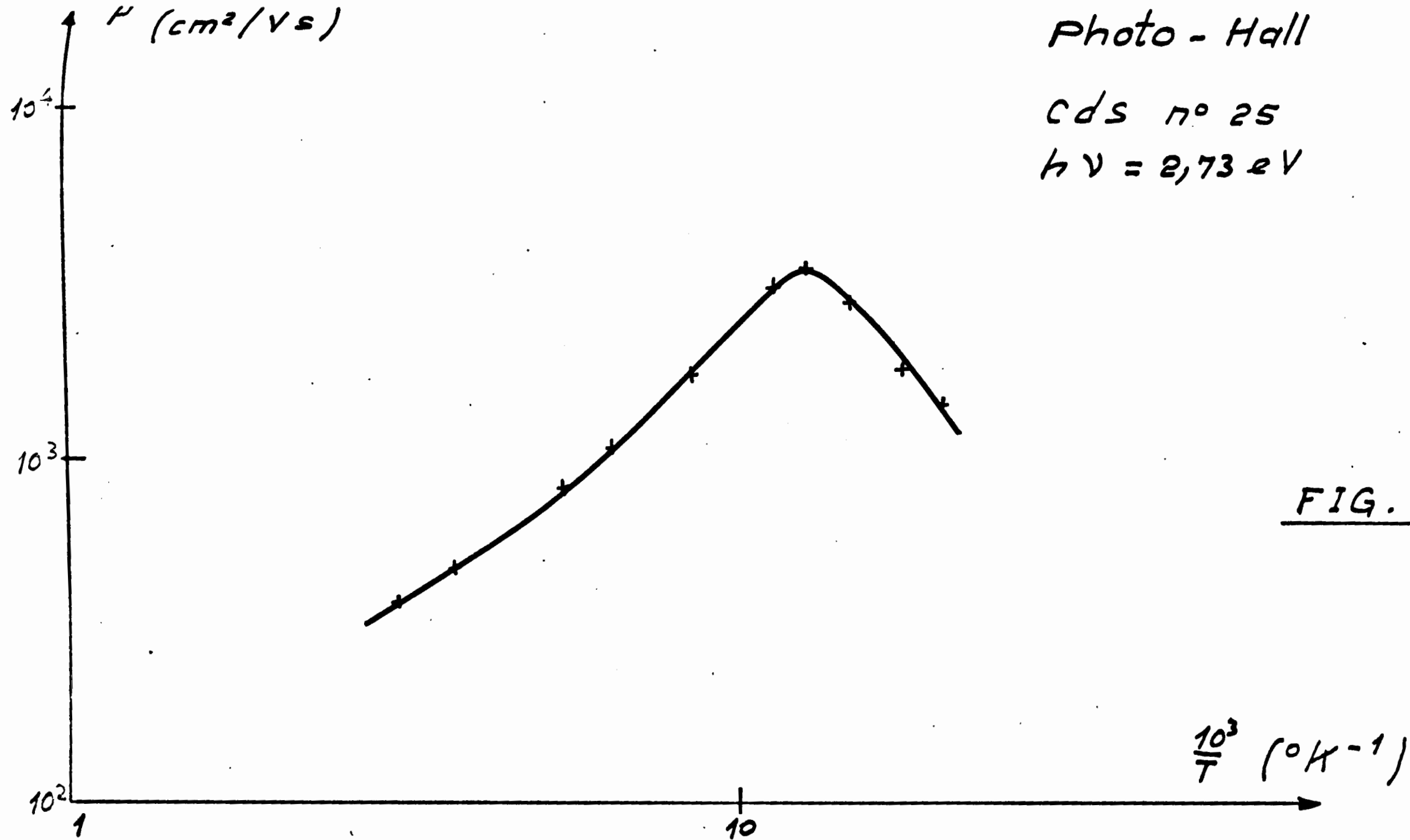


FIG. 19

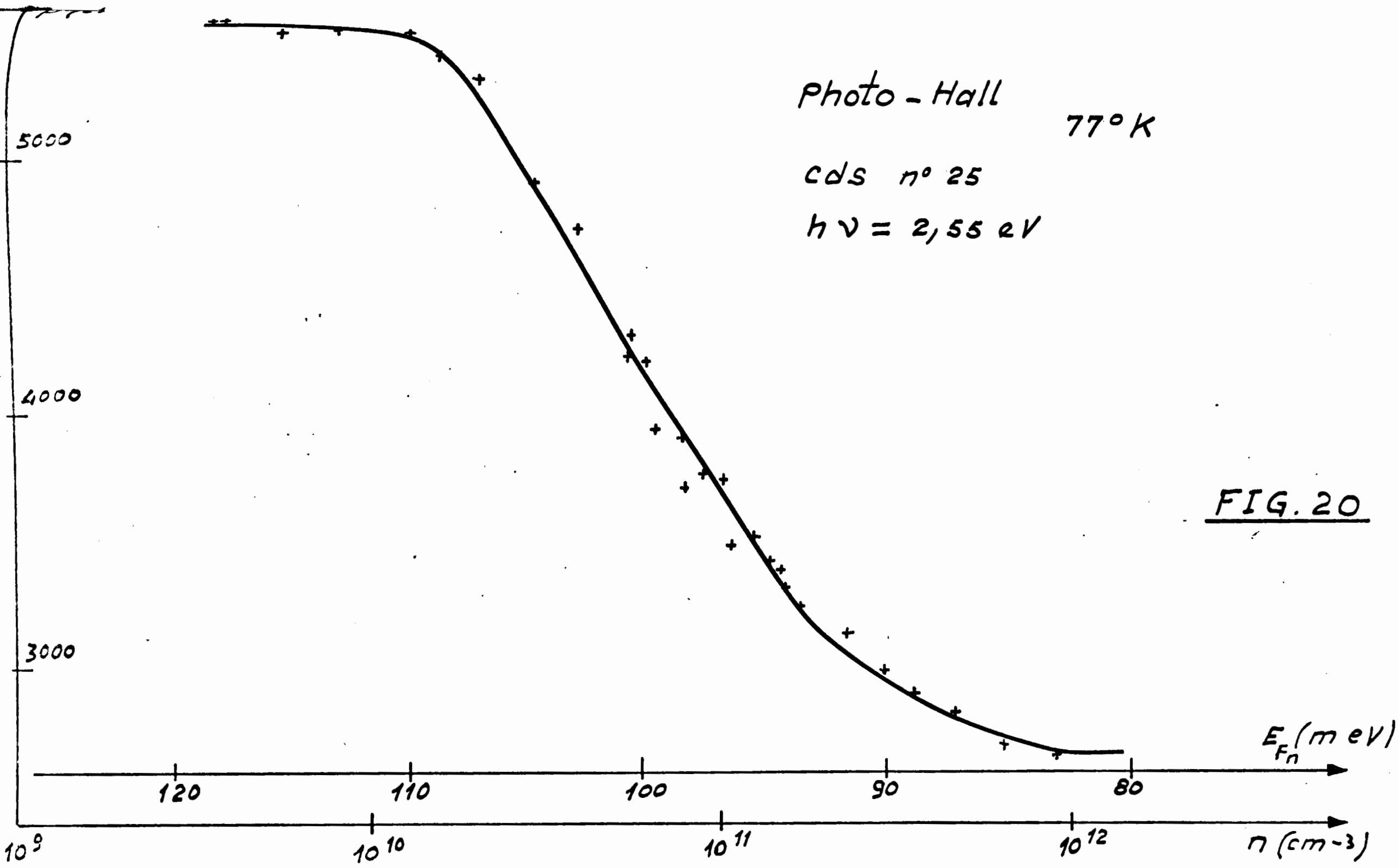


FIG. 20

$i \ 3,10^{-10} \ A$

TSC Cds n° 78

— TSC  
- - - Courant d'obscurité

950 meV

FIG. 21

350

300

250

200

150

100

7

300 nA

# Echantillon de type I Cds n° 76

77°K

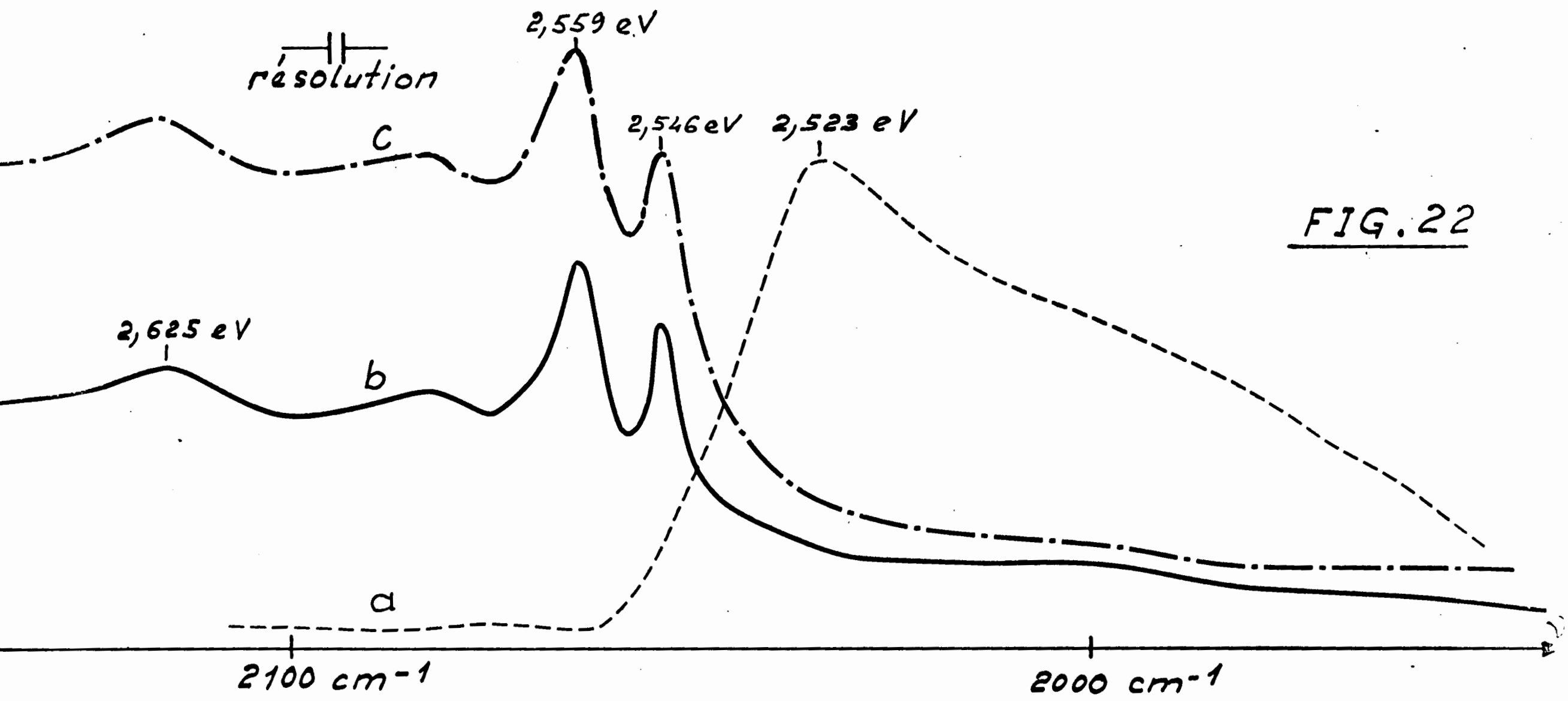


FIG. 22



300 nA

Cds n° 76  
77°K

||  
résolution

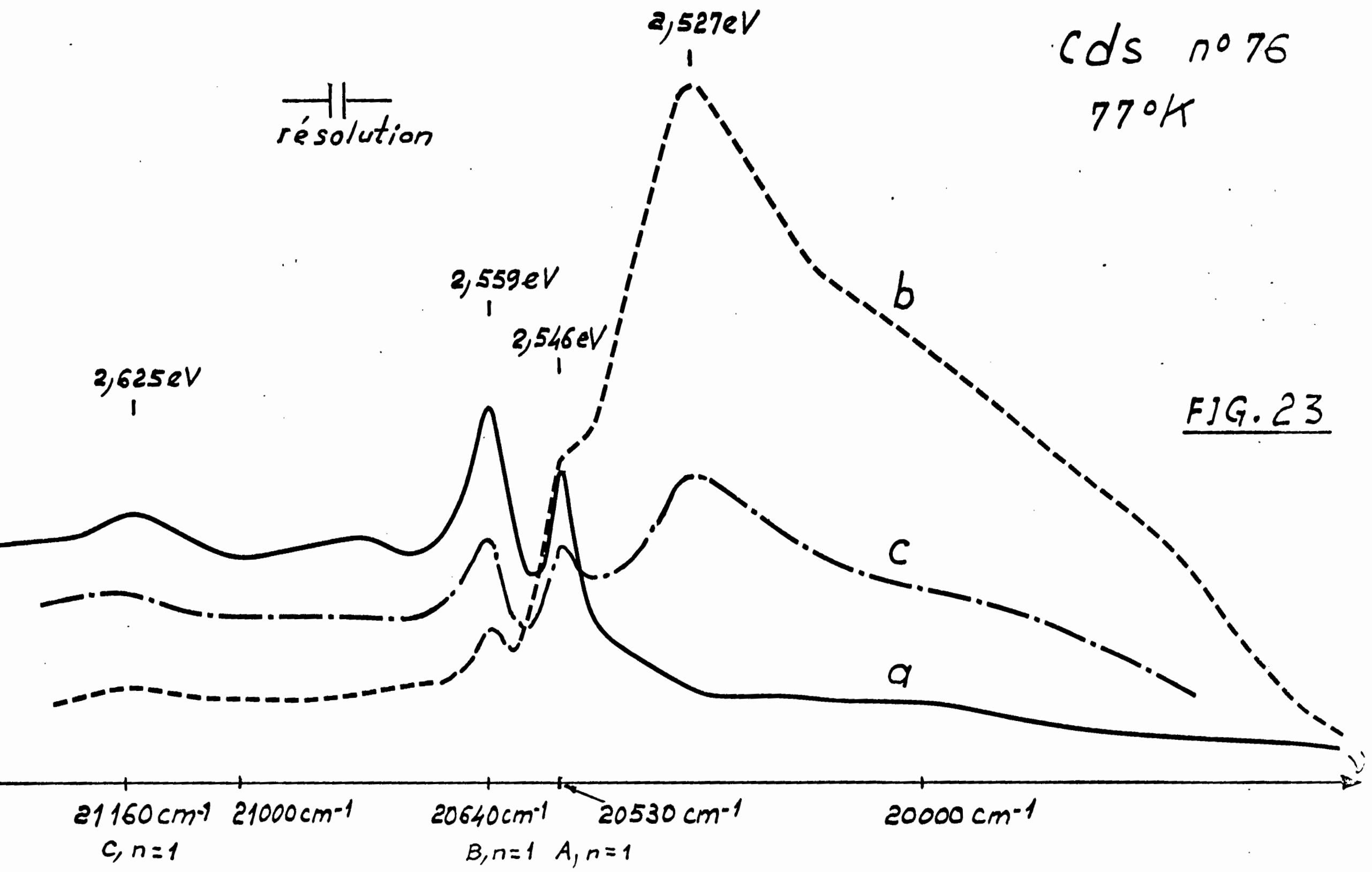


FIG. 23

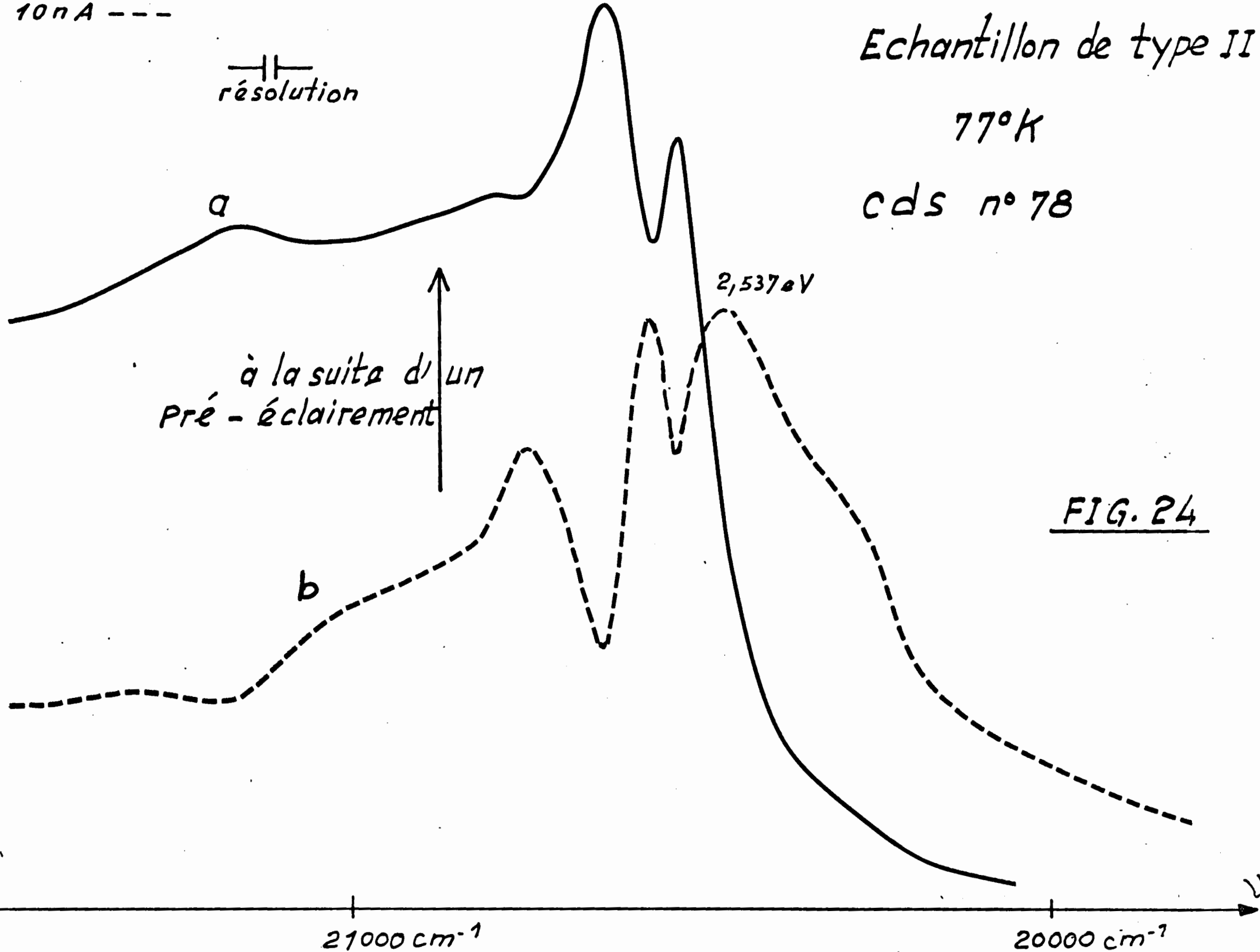
10 nA ---

||  
résolution

Echantillon de type II

77°K

Cds n° 78



à la suite d'un  
Pré-éclairagement

2,537 eV

FIG. 24

10 nA...

—|—  
résolution

Cds n° 78  
77°K

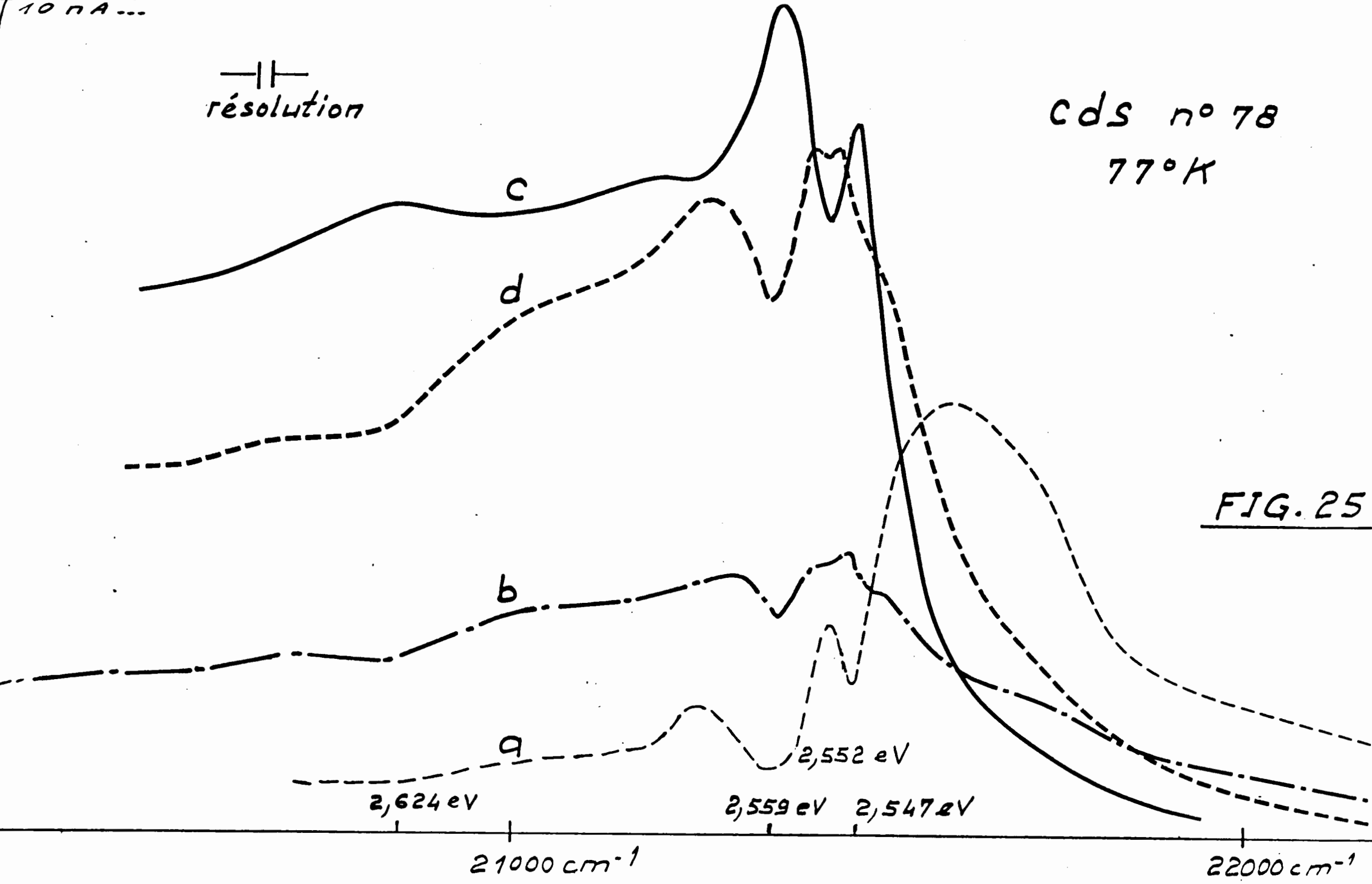
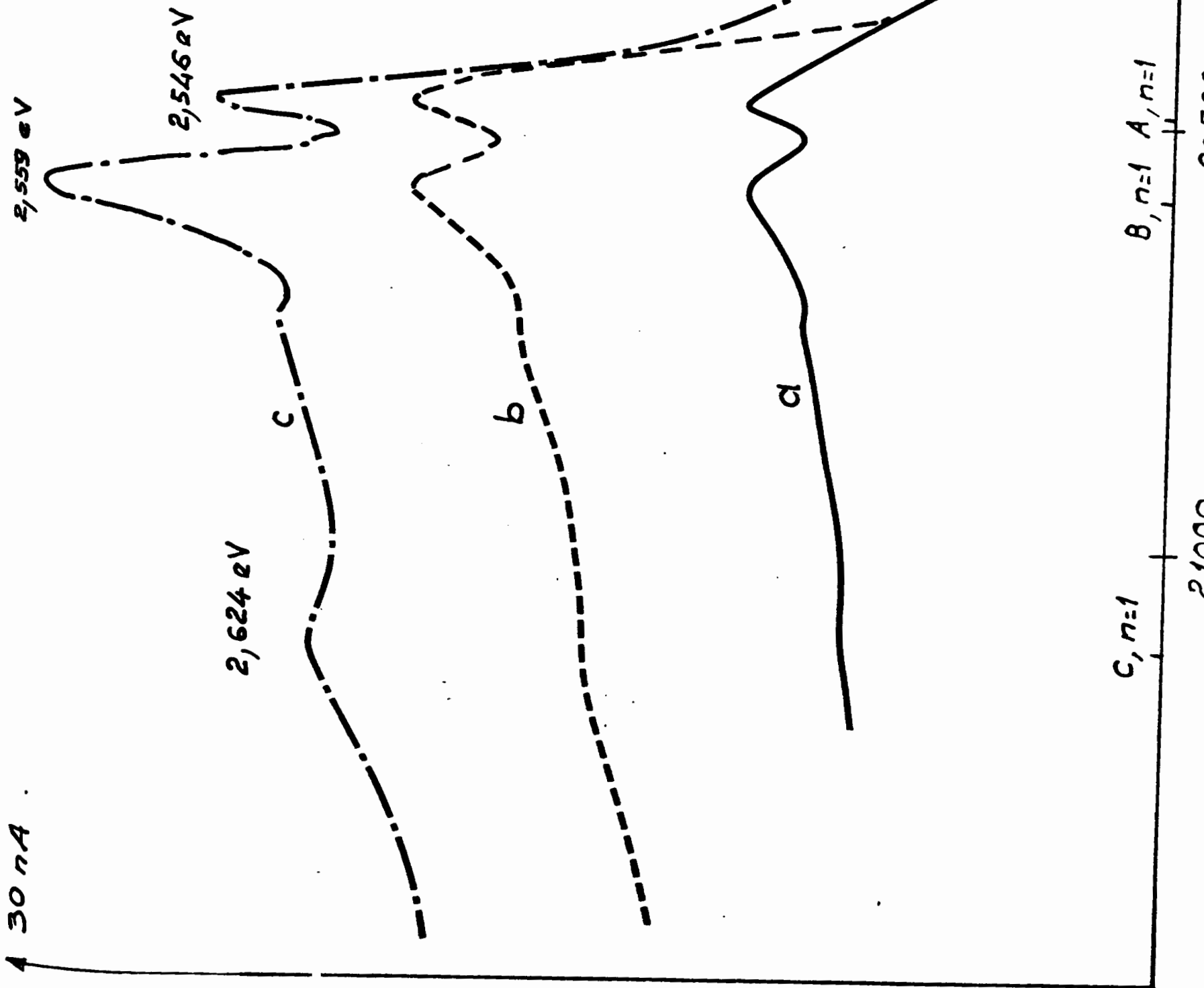


FIG. 25



CDS n° 78  
77°K

FIG. 26

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 CH Henry, K Nassau, JW Shiever Phys., Rev. B 4 , 2453 (1971)
- 2 Cité par B Segall p. 48 dans "Physics and Chemistry of II VI compounds" édité par Aven M & Prener JS (1967)
- 3 F Williams, Phys. Stat. sol. 25 493 (1968) (review article)
- 4 G Mandel, Phys. Rev. 134 A, 1073 (1964)  
G Mandel, FF Morehead, PR Wagner, Phys. Rev. 136 A, 826 (1964)
- 5 HH Woodbury, Phys. Rev. 134 A, 492 (1964)
- 6 R Boyn, O Goede, S Kuschnerus, Phys. Stat. sol. 12, 57 (1965)
- 7 B Tell, JAP 42, 2919 (1971)
- 8 WW Anderson et RM Swanson, JAP 42, 5125 (1971)
- 9 DL Rode, Phys. Rev. B 2, 4036 (1970)  
SS Devlin, p. 551 et sq dans la référence (2)
- 10 RH Bube, HE Macdonald, Phys. Rev. 121, 473 (1961)
- 11 K Colvow, DW Nyberg, JPCS (1968) 29, 509
- 12 MA Subhan, MN Islam, J Woods, J Phys. Chem. Sol 33, 229 (1972)
- 13 ME Haine, RE Carley-Read, Brit JAP, ser. 2, 1, 1257 (1968)
- 14 HC Wright, GA Allen, Brit JAP (1966) 17, 1181
- 15 AP Trofimenko, GA Fédorov, HK Sheinkman, Sov. Phys. Sol. St. 5, 1316 (1964)
- 16 RH Bube, G Dussel, JAP 37, 21 (1966)
- 17 HB Im, HE Matthews, Brit JAP 41, 2581 (1970)
- 18 J Woods, KH Nicholas, Brit JAP 15, 1361 (1964)  
NE Korsunskaya, IV Markevich, MK Sheinkman, Phys. Stat sol. 13, 25 (1966)  
NE Korsunskaya, IV Markevich, MK Sheinkman, Sov. Phys. state 10, 409 (1968)
- 19 E Tscholl, Phil. Res. Rep. Suppl. N° 6 (1968)
- 20 C Albers, Phys. Stat. Sol. A 1 K 123 (1970)

- 21 Cité par HH Woodbury p. 246 de la référence (2)
- 22 Coret et Nikitine p. 81 Proceedings of the III<sup>d</sup> int. conf. on photoconductivity EM Pell (1971)
- 23 Gross EF et Novikov BV, J Phys. Chem. Solids 22, 87 (1961)
- 24 E Gutsche, I Voigt et E Ost, p. 105 dans la référence 22
- 25 VE Lashkarev, EA Sal'kov, VA Khvostov p. 111 référence 22
- 26 BV Novikov, AV Ilinski i KF Lieder, NS Sokolov, Phys. Stat. Sol. b 48 473 (1971)
- 27 RV Grigoriev, BV Novikov, AE Cherednichenko; Phys. Stat. Sol. 28 K 85 (1968)
- 28 A Many, J Shappir, U Shaked Surf. Sci. 14 156, (1969)
- 29 S Baidyaroy, P Mark, Surf. Sci. 30, 53 (1972)
- 30 J. Lagowski, C.L. Balestra, H.C. Gatos, Surf. Sci. 29, 213 (1972)
- 31 R. Guillien, B. Amann, S. Ravelet, C.R. Acad. Sci. Paris t 274 B, 547 (1972)
- 32 P. Mark, J. Phys. Chem. Sol. 25 911 (1964); 26, 959 (1965) 26, 1767 (1965)
- 33 R. Schubert, K.W. Böer, J. Phys. Chem. Sol. 32, 77 (1971)
- 34 E.H. Weber, Phys. Stat. Sol. A. 1, 665 (1970)
- 35 S. Baidyaroy, W.R. Bottoms, P. Mark, Surf. Sc. 29, 165 (1972)
- 36 Applied Opt. (1963) 2, 1153
- 37 V.S., Park. D.C. Reynolds, Phys. Rev. 132, 2450 (1963)
- 38 M.D. Tabak, P.J. Warter, Phys. Rev. 148, 982 (1966)
- 39 Woodbury, Lorentz, Phys. Rev. Letters 10, 25 (1963)
- 40 H. Reiss, C.S. Fuller, F.J. Morin, Bell Syst. Techn. J. 35, 535 (1956)
- 41 P. Mark, Phys. Rev. 137 A, 203 (1965)
- 42 E.H. Weber, Phys. Stat. Sol. 28, 649 (1968)
- 43 Cité par Goldberg dans "Luminescence in inorganics solids", AP. p. 212 (1966)
- 44 Cité par B. Segall et DTF Marple p. 372 de la référence n° 2.



- 21 Cité par HH Woodbury p. 246 de la référence (2)
- 22 Coret et Nikitine p. 81 Proceedings of the III<sup>d</sup> int. conf. on photoconductivity EM Pell (1971)
- 23 Gross EF et Novikov BV, J Phys. Chem. Solids 22, 87 (1961)
- 24 E Gutsche, I Voigt et E Ost, p. 105 dans la référence 22
- 25 VE Lashkarev, EA Sal'kov, VA Khvostov p. 111 référence 22
- 26 BV Novikov, AV Ilinski KF Lieder, NS Sokolov, Phys. Stat. Sol. b 48 473 (1971)
- 27 RV Grigoriev, BV Novikov, AE Cherednichenko; Phys. Stat. Sol. 28 K 85 (1968)
- 28 A Many, J Shappir, U Shaked Surf. Sci. 14 156, (1969)
- 29 S Baidyaroy, P Mark, Surf. Sci. 30, 53 (1972)
- 30 J. Lagowski, C.L. Balestra, H.C. Gatos, Surf. Sci. 29, 213 (1972)
- 31 R. Guillien, B. Amann, S. Ravelet, C.R. Acad. Sci. Paris t 274 B, 547 (1972)
- 32 P. Mark, J. Phys. Chem. Sol. 25 911 (1964); 26, 959 (1965) 26, 1767 (1965)
- 33 R. Schubert, K.W. Böer, J. Phys. Chem. Sol. 32, 77 (1971)
- 34 E.H. Weber, Phys. Stat. Sol. A. 1, 665 (1970)
- 35 S. Baidyaroy, W.R. Bottoms, P. Mark, Surf. Sc. 29, 165 (1972)
- 36 Applied Opt. (1963) 2, 1153
- 37 V.S., Park. D.C. Reynolds, Phys. Rev. 132, 2450 (1963)
- 38 M.D. Tabak, P.J. Warter, Phys. Rev. 148, 982 (1966)
- 39 Woodbury, Lorentz, Phys. Rev. Letters 10, 25 (1963)
- 40 H. Reiss, C.S. Fuller, F.J. Morin, Bell Syst. Techn. J. 35, 535 (1956)
- 41 P. Mark, Phys. Rev. 137 A, 203 (1965)
- 42 E.H. Weber, Phys. Stat. Sol. 28, 649 (1968)
- 43 Cité par Goldberg dans "Luminescence in inorganics solids", AP. p. 212 (1966)
- 44 Cité par B. Segall et DTF Marple p. 372 de la référence n° 2.