

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE CONSTANTINE 1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre:.....

Série:.....

THESE DE DOCTORAT

Spécialité: Physique des matériaux
Option: Semi-conducteurs

Présentée

Par
Said KOUISSA

****THEME****

**MATERIAUX POUR DETECTEURS INFRAROUGES:
PROPRIETES ET CARACTERISATIONS**

Soutenu le:27/04/2013

Devant le jury:

Président:	K. Mirouh	Prof. Université de Constantine1. Algérie
Rapporteur:	A. Djemel	Prof. Université de Constantine1. Algérie
Co-rapporteur:	M.S. Aida	Prof. Université de Constantine1. Algérie
Examineurs:	M.A. Djouadi	Prof. IMN/Université de Nantes. France
	S. Hamzaoui	Prof. Université d'Oran. Algérie
	M. Kechouane	Prof. USTHB/Alger. Algérie

REMECIEMENTS

Toute ma reconnaissance va à M. Amor Djemel, Professeur au Laboratoire Physico-chimie des semi-conducteurs de l'Université Mentouri de Constantine, Directeur de Thèse. Je lui remercie de m'avoir donné l'opportunité de travailler sous sa direction sur un sujet si passionnant. Sa gentillesse, sa patience, sa disponibilité et son professionnalisme ont été pour moi des sources d'inspiration. Je lui remercie également pour la liberté qu'il m'a accordée pendant le déroulement de mes recherches.

Je tiens à remercier M. Aida Mohammed Salah, Professeur au Laboratoire Couches Minces et Interfaces de l'Université Mentouri de Constantine, Co-directeur de Thèse, pour ses importants conseils et orientations, ainsi que pour ses encouragements dans des moments difficiles. J'ai également pu apprécier sa constante disponibilité, ses compétences scientifiques et son constant souci d'offrir le meilleur à ses étudiants.

J'exprime toute ma gratitude et reconnaissance à M. Mohammed Abdou Djouadi, Professeur au Laboratoire Plasmas et Couches Minces de l'Institut de Matériaux Jean Rouxel de Nantes (IMN), Université de Nantes, Co-encadrant de tout les temps, pour son accueil à l'IMN, son soutien, son écoute, son enthousiasme et ses précieux conseils.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude au professeur K. Mirouh pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude, et pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de cette thèse.

MM. les professeurs, S. Hamzaoui et M. Kechouane, ont bien voulu, malgré leurs nombreuses charges, examiner ce travail et participer au jury. En qualité d'examineurs, ils apportent de par leurs compétences et leurs intérêts pour le sujet une réelle contribution. Aussi, je tiens vivement à les en remercier.

Je tiens à remercier Ahmed Fertassi, Directeur du Centre de Recherche et Développement des Forces Navales (CRD-FN), pour son constant soutien et ses encouragements tout au long de ce travail.

Mes plus vifs remerciements vont aussi à Sayhi Mustefa pour ses Assistantes aux mesures spectrales et fréquentielles par le Banc de caractérisation des photodétecteurs infrarouges du CRD-FN, à Driss Mazouzi, Miloud Zerouki, Benamira Messaoud et Simon Quentin pour leurs contributions aux corrections des chapitres de cette thèse.

Je souhaite à remercier toute l'équipe Plasmas et Couches Minces de l'IMN, Pierre Yves Tessier, Pierre Yves Jouan, Christophe Cardinaux, Agnès Granier et autres pour le chaleureux accueil au laboratoire PCM à deux reprises.

Un grand merci à tous le personnel de l'IMN et particulièrement, à Patric Soudan, Catherine Rochas, Jean –Yves Mevellec, Mauricette Chabot et Nicole Langlois.

Mes plus vifs remerciements vont aussi à tout le personnel du CRD-FN, chacun à son nom, depuis sa création jusqu'à présent.

Mes derniers remerciements vont à toutes ces personnes qui font la vie ne se résume pas qu'au travail. À ce titre je remercie ma femme, notamment pour sa compréhension et pour tous ces mois de patience lorsque j'étais en stage à Nantes, à deux reprises, et surtout qu'elle a donné naissance à la plus belle fille du monde Chifaa et ce petit ange qu'est Hamed. Enfin pour leurs soutiens inconditionnels, non seulement tout au long de cette thèse, mais de façon générale tout au long de ma vie, je remercie du fond du cœur mes parents, sans qui je ne serai pas là. Merci de m'avoir toujours l'opportunité de faire ce que me plaisait.

TABLE DES MATIERES

GLOSSAIRE.....	1
INTRODUCTION.....	3
CHAPITRE I: GENERALITE SUR LES DETECTEURS ET MATERIAUX INFRAROUGE	7
I.1. INTRODUCTION.....	9
I.2. RAYONNEMENT THERMIQUE.....	10
I.3. CLASSIFICATIONS DES DETECTEURS.....	13
I.4. FIGIURES DE MERITES.....	15
I.4.1.REPONSE SPECTRALE.....	15
I.4.2. BRUIT.....	16
I.4.3. PUISSANCE EQUIVALENTE AU BRUIT.....	16
I.4.4. DETECTIVITE.....	16
I.4.5. RESOLUTION THERMIQUE.....	19
I.5. MECANISMES DE DETECTION.....	20
I.5.1. PHOTOCONDUCTION.....	21
I.5.2. PHOTOVOLTAÏQUE.....	22
I.5.3. PHOTO-ELECTROMAGNETIQUE.....	24
I.5.4. EFFET DEMBER.....	24
I.5.5. MAGNETO-CONCENTRATION.....	25
I.5.6. PHOTO-CAPACITE MIS.....	26
I.5.7. EMISSION INTERNE A BARRIERE DE SCHOTTKY.....	27
I.5.8. EMISSION INTERNE A HETEROJONCTIONS.....	28
I.5.9. EMISSION INTERNE A HOMOJONCTIONS.....	29
I.5.10. PUIITS QUANTIQUES.....	30
I.5.11. BOITES QUANTIQUES.....	31
I.6. MATERIAUX POUR DETECTEURS INFRAROUGES.....	33
I.6.1. SEMI-CONDUCTEURS DE LA FAMILLE IV.....	35
I.6.2. SEMI-CONDUCTEURS DE LA FAMILLE III-V.....	36
I.6.3. SEMI-CONDUCTEURS DE LA FAMILLE II-VI.....	38
I.6.4. SEMI-CONDUCTEURS DE LA FAMILLE IV-VI.....	39
I.7. ETAT DE L'ART DES PHOTO-DETECTEURS A SELS DE PLOMB.....	39
I.8. CONCLUSION.....	44
I.9. REFERENCES.....	45

CHAPITRE II: TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET PROPRIETES PHYSIQUES DES SELS DE PLOMB.....54

II.1. INTRODUCTION.....	57
II.2. PROPRIETES PHYSIQUES DES SELS DE PLOMB.....	57
II.2.1. STRUCTURE ET CRISTALLOGENESE.....	58
II.2.2. STRUCTURE DE BANDES.....	59
II.2.3. DYNAMIQUE DU RESEAU.....	60
II.2.4. PROPRIETES MAGNETIQUES.....	63
II.2.5. EFFET D'IMPURETES.....	64
II.2.6. PROPRIETES PHOTOELECTRIQUE.....	65
II.2.6. AUTRE APPLICATION DU SULFURE DE PLOMB.....	66
II.3. LE DEPOT PAR VOIE CHIMIQUE EN SOLUTION.....	67
II.3.1. LES MATERIAUX DEPOSABLES PAR CBD.....	68
II.3.2. MECANISMES DE DEPOT CHIMIQUE.....	69
II.3.3. CINETIQUE DE DEPOT CHIMIQUE.....	70
II.3.4. DEROULEMENT EXPERIMENTALE.....	72
II.3.5. PREPARATION DES SOLUTIONS.....	73
II.3.6. PREPARATION DES SUBSTRATS.....	73
II.3.7. DEROULEMENT DE DEPOT.....	74
II.4. CARACTERISATION DES FILMS ELABORES.....	76
II.4.1. MESURES D'EPAISSEURS.....	76
II.4.2. SPECTROSCOPIE UV-VIS-PIR.....	76
II.4.3. DIFFRACTIONS DES RAYONS X.....	78
II.4.4. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORME DE FOURRIER.....	79
II.4.5. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB).....	79
II.4.6. SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRON X(XPS).....	80
II.4.7. SPECTROSCOPIE RAMAN.....	81
II.4.8. MESURE DE COURANT-TENSION I(V).....	81
II.4.9. PHOTOCONDUCTIVITE INFRAROUGE.....	83
II.5. REFERENCES.....	84

CHAPITRE III: MODELISATION DES DETECTEURS INFRAROUGES A SELS DE PLOMB.....87

III.1. INTRODUCTION.....89

III.2. LES DIFFERENTS MODELES UTILISES POUR L'INTERPRETATION DE PHOTOCONDUCTION DANS LES SELS DE PLOMB.....90

- a. MODELE INTRINSEQUE OU DE RECOMBINAISON.....91
- b. MODELE DE BARRIERE.....91
- c. MODELE D'OXYDE.....92
- d. MODELE GLOBALE DE PETRITZ.....92
- e. INTERPRETATION DE LA PHOTOCONDUCTION
DANS LE PbS.....95

III.3. POSITION DU PROBLEME.....97

III.4. SURFACE LIBRE D'UN SEMI-CONDUCTEUR.....98

III.5. THEORIE.....98

III.6. METHODOLOGIE.....99

III.7. MODELE ADOPTE.....100

- III.7.1. ANALYSE ET HYPOTHESES DU MODELE.....101
- III.7.2. FONCTION DE GENERATION.....104
- III.7.3. SOLUTION DE L'ENSEMBLE D'EQUATIONS.....106
 - A. DANS LA ZONE DE DEPLETION.....106
 - B. DANS LA REGION NEUTRE.....107
- III.7.4. ANALYSE DE BRUIT ET DE DETECTIVITE.....107

III.8. RESULTATS ET DISCUSSIONS.....108

- III.8.1. ANALYSE DE SURFACE.....110
- III.8.2. RENDEMENT ET CONCENTRATION DE
PORTEURS EN EXCES.....112
- III.8.3. GAIN ET REPONSE SPECTRALE.....114
- III.8.4. BRUIT ET DETECTIVITE.....116
- III.8.5. EFFET DE LA TEMPERATURE.....118

III.9. COMPARAISON AVEC L'EXPERIMENTAL DE LA LITTERATURE.....121

III.10. CONCLUSION.....125

III.11. REFERENCES.....126

<u>CHAPITRE IV: ELABORATION, CARACTERISATION ET SIMULATION DES PHOTOCONDUCTEURS(PbS).....</u>	129
IV.1. INTRODUCTION.....	131
IV.2. MORPHOLOGIE ET STRUCTURATION DES FILMS.....	131
IV.3. CARACTERISATION OPTIQUE.....	140
IV.3.1. SPECTROSCOPIE UV-VIS-PIR.....	140
IV.3.2. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMER DE FOURRIER (FTIR).....	141
IV.3.3. SPECTROSCOPIE RAMAN.....	143
IV.4. CARACTERISATION ELECTRIQUE.....	145
IV.5. LUMINESCENCE DES FILMS PbS.....	146
IV.6. SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRON X.....	148
IV.6.1. SPECTRE DE BALAYAGE ETENDU	148
IV.6.2. SPECTRE DE BALAYAGE ETROIT	149
IV.7. CARACTERISATION PHOTOELECTRIQUE.....	155
IV.7.1. MESURES SPECTRALES	155
IV.7.2. MESURES FREQUENTIELLES.....	158
IV.7.3. MESURES DE BRUIT.....	160
IV.7.4. MESURES DE DETECTIVITE SPECTRALE.....	162
IV.8. SIMULATION DES PHOTOCONDUCTEURS PAR LE MODELE DE SURFACE.....	162
IV.9. CONCLUSION.....	168
IV.10. REFERENCES.....	170
<u>CONCLUSION GENERALE.....</u>	<u>173</u>
<u>ANNEXES</u>	<u>179</u>
<u>LISTE DES COMMUNICATIONS ET PUBLICATIONS.....</u>	<u>195</u>

GLOSSAIRE

BIB: Blocked Impurity Band	InSb: Indium antimonide
BaF₂: Barium Fluoride	IrSi: Iridium Silicide
BLIP: Background Limited Infrared Photodetector	LWIR: Long Wavelength Infrared
CCD: Charge Coupled Devices	LPE: Liquid Phase Epitaxy
CMOS: Complementary Metal Oxide Semiconductor	MEB: Microscope Electronique à Balayage
CBD: Chemical Bath Deposition	MBE: Molecular Beam Epitaxy
CdTe: Cadmium Telluride	MOCVD: Metal-Organic Chemical Vapor Deposition
CdZnTe: Cadmium Zinc Telluride	MWIR: Medium Wavelength Infrared
CaF₂: Calcium Fluoride	MIS: Metal Insulator Semiconductor
CL: Cathodoluminescence	MOS: Metal Oxide Semiconductor
FIR: Far Infrared	MOSFET: Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor
FTIR: Fourier Transform Infrared	NIR: Near Infrared
FOV: Field Of View	NEP: Noise Equivalent Power
FPA: Focal Plan Array	NETD: Noise Equivalent Differential Temperature
GaAs: Arseniure de Galium	PIR: Proche Infrarouge
HIPD: Heterojonction Internal Photoemission Detector	PbS: Sulfure de Plomb
HIP: Heterojonction Internal Photoemission	PbSe: Sélénium de Plomb
HgCdTe: Mercury Cadmium Telluride	PbTe: Tellure de Plomb
HgTe: Mercury Telluride	PC: Photoconducteur
HgZnTe: Mercury Zinc Telluride	PV: Photovoltaïque
IR: Infrarouge	PEM: Photo-électromagnétique
IRFPA: Infrared Focal Focal Plan Array	PtSi: Platinium Silicide
InAs: Indium Arsenide	PbEuSe: Lead Europium Selenide
	PbSnSe: Lead Tin Selenide

PbSnTe: Lead Tin Telluride

QWIP: Quantum Well Infrared Photodetector

QDIP: Quantum Dot Infrared Photodetector

RMS: Root Mean Square

SWIR: Short wavelength infrared

SubMM: Submillimeter

SLS: Strained Layer Superlattice

Si: Silicium

SiO₂: Oxyde de Silicium

SiGe: Alliage de Silicium-germanium

SnGe: Alliage d'Etain-Germanium

UV: Ultraviolet

VIS: Visible

VUV: Vacuum Ultraviolet

VLWIR: Very long wavelength infrared

XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy

Zd: Zone de déplétion

Introduction générale

L'exploitation du spectre électromagnétique était et continue d'être l'un des plus grands domaines d'intérêt scientifique de tout les temps, allant du rayonnement cosmique au VLF (Verry Low Fréquency), d'innombrables applications ont été mise en ouvre touchant le médicale, la recherche scientifique, l'industrie, l'astronomie, la télécommunication et le militaire. Ce dernier domaine envahit la majorité des réalisations en conduisant la plupart de ces recherches et développement.

Depuis sa découverte en 1800 par Herschel, l'infrarouge, une portion de ce spectre limité en hautes énergies par le visible et en basses énergies par les micro-ondes, devient incontournable dans toute conception de systèmes d'armes pour assurer les fonctions de détection, surveillance, poursuite et guidage. Beaucoup de ces avancés militaires ont été transférées à l'astronomie infrarouge. Au milieu des années 60, la première surveillance IR du ciel était effectuer à l'Observatoire Wilson en employant l'azote liquide pour refroidir des photoconducteurs à PbS, généralement sensibles à $2,2\mu\text{m}$. Cette surveillance a couvert approximativement 75% du ciel et a trouvé environ 20 000 sources IR. Plusieurs de ces sources étaient des étoiles qui n'ont jamais été vu, avant, par la lumière visible [1,2].

Combiné avec un taux très faible de faux-alarme, la naissance de la nouvelle génération des viseurs nocturnes baptisés multi spectrales où multi couleurs, améliorent d'avantage la discrimination et l'identification des cibles. Les systèmes qui collectent des données depuis des bandes spectrales IR séparées, peuvent distinguer des températures absolues aussi bien que des signatures uniques des objets en scène.

La détection multi-bande offre également des algorithmes de traitement de couleurs avancées pour améliorer la sensibilité au-delà de dispositifs mono-couleurs. Elle est extrêmement importante pour identifier les différences de température entre les missiles, les bombes, et les leurres. Les imageurs IR matricielles à plans focaux multi-spectrales (FPAs) sont très bénéfiques pour une variété d'applications telles que le guidage et les fausses alarmes de missiles, la surveillance aéroportée, la détection, la reconnaissance, la poursuite et l'acquisition des cibles, l'imagerie thermique, l'aide à la navigation et la vision nocturne, etc.

Dans ce contexte, les sels plomb présentent plusieurs avantages en comparaison avec d'autres matériaux:

- Couverture complète des trois bandes spectrales (SWIR, MWIR et LWIR);
- Intégration monolithique sur Silicium;
- Hautes températures de fonctionnement surtout pour la bande SWIR;
- Bas cout d'élaboration et de fabrication.

De plus, les sels de plomb et particulièrement le PbS constitue un choix prometteur pour concurrencer l'InGaAs dans la réalisation des imageur SWIR.

La réalisation des photo-détecteurs discrète à sels de plomb est généralement effectuée par la méthode la plus utilisée par l'industrie, le dépôt chimique en solution. Cependant, la composition de la solution, les ajouts et les post traitements utilisés ne sont pas généralement publiés et constituent des paramètres propres à chaque industriel.

La photoconduction remarquable du PbS et PbSe poly-cristallin était le siège des recherches intenses au fil au du temps. Plusieurs modèles ont été proposés pour remédier à ce problème. Le premier admet l'augmentation de la densité de porteur sous éclairement. Le deuxième mécanisme est basé principalement sur l'augmentation de la mobilité des porteurs libres dans le « modèle de barrière ». Il est supposé qu'une barrière de potentiel a été formée pendant l'activation par recuit sous atmosphère d'oxygène, aussi bien entre les grains qu'entre les régions n et p dans les films non homogènes. Dans le troisième modèle, baptisé général et combinant les deux modèles précédent, L'oxyde d'hétéro-interface produit les conditions de piégeages des porteurs minoritaires manifesté par l'augmentation de la durée de vie des porteurs majoritaires. Le changement de la conductivité provient du changement de la concentration des porteurs de charge majoritaires à l'intérieure des grains, ainsi que de la réduction de barrière de potentiel au niveau des joints de grains.

En outre, la photoconduction est un phénomène de surface, cette dernière altère dramatiquement les performances de détection. Sa dégradation, ainsi que les contacts ohmiques sont à l'origine de la défaillance de ces photo-détecteurs.

Ce manuscrit apporte une contribution originale sur la corrélation entre l'état de surface et les performances de photoconducteurs.

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à la présentation de détecteurs et matériaux infrarouges. Leurs classes seront alors brièvement décrites. Nous nous sommes également intéressés également aux différents mécanismes de détection associés. Enfin nous présentons les différentes familles de matériaux infrarouges et les techniques permettant leurs synthèses, ainsi que l'état de l'art des sels de plomb.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des différentes propriétés physiques des sels de plomb, la description de la méthode de dépôt utilisée et ses différents mécanismes de croissance associés, ainsi que les techniques expérimentales de caractérisation utilisées dans ce travail de thèse. Nous expliciterons en détail le déroulement de dépôt par voie chimique, ainsi que les différentes conditions expérimentales associées.

Le troisième chapitre est consacré à la modélisation des photoconducteurs infrarouges à sels de plombs. Nous présentons tout d'abord les différents modèles proposés au fil du temps. Puis le modèle de surface proposé dans cette thèse pour corrélérer les états de surfaces à la dégradation des photoconducteurs, sera présenté. Enfin nous présentons les résultats théoriques obtenus en fonction des paramètres de surface, de volume et de température, ainsi que leur comparaison avec différentes données expérimentales rapportées de la littérature.

Le quatrième chapitre est consacré à la caractérisation des films minces PbS réalisés lors de ce travail et de leurs photoconducteurs. Nous verrons tout d'abord l'influence de la composition de la solution, de recuit, du dopage et de différents oxydants sur la structuration et la morphologie des films en vue d'être utilisés comme photoconducteurs. Puis nous verrons l'influence des oxydants et du dopage sur les propriétés optiques des films, ainsi que la composition de surface par la spectroscopie photoélectron. Enfin nous verrons une étude sur la caractérisation photoélectrique infrarouge et les mesures de réponse spectrale, de bruit et de détectivité des photoconducteurs réalisés à base de ces films, ainsi qu'une simulation par le modèle de surface de ces photoconducteurs.

Nous terminerons ce manuscrit par une conclusion générale suivie des perspectives de ce travail de thèse.

[1]: A. Rogalski, J. Antoszewski, and L. Faraone, "Third-generation infrared photodetector arrays", *Journal of Applied Physics*, 105, 091101 (2009);

[2]: http://coolcosmos.ipac.caltech.edu/cosmic_classroom/timeline/timeline_onepage.html.

CHAPITRE I: Généralités sur les détecteurs et matériaux infrarouges

I.1 Introduction

La naissance des détecteurs photoélectriques peut être remontée à 1873 où Smith a découvert la photoconductivité en sélénium [1]. Le progrès était lent jusqu' en 1905, quand Einstein a expliqué l'effet photoélectrique nouvellement observé en métaux, et Planck a résolu le problème d'émission du corps noir en présentant l'hypothèse de quanta. Les applications et les nouveaux dispositifs, poussés par la technologie naissante des senseurs de *tube à vide* développés dans les premières décennies du 20^{ème} siècle (années 20 et 30), se sont bientôt épanouis en aboutissant à l'arrivée de la télévision.

La photolithographie a permis, au début des années soixante, la fabrication de senseurs matriciel d'image monolithique sur silicium pour le spectre visible. Certains de ces développements ont été prévus pour un visiophone, d'autres efforts étaient pour les camera de télévision, surveillance satellitaire, et formation d'image numérique. L'imagerie infrarouge a été vigoureusement pincée parallèlement à l'imagerie visible en raison de son utilité dans les applications militaires.

Plus tard (1997), la caméra CCD à bord du télescope spatiale Hubble a fourni une image de l'espace profond, résultant l'intégration de 10 jours, comportant des galaxies de la 30^{ème} grandeur; une figure inimaginable pour les astronomes de notre génération [2]. Ainsi, les détecteurs photoélectriques continuent à s'ouvrir à l'humanité les nouveaux horizons les plus étonnants.

Le rayonnement optique est une portion du spectre électromagnétique s'étalant de l'ultra-violet jusqu'à l'infrarouge lointaine(ou les ondes submillimétrique) (25 nm à 1000 μ m) (tableau I.1) :

25–200 nm	Vacuum ultraviolet	VUV
200–400 nm	Ultraviolet	UV
400–700 nm	Visible	VIS
700–1000 nm	Proche infrarouge (near infrared)	NIR
1–3 μ m	Short wavelength infrared	SWIR
3–5 μ m	Medium wavelength infrared	MWIR
5–14 μ m	Long wavelength infrared	LWIR
14–30 μ m	Very long wavelength infrared	VLWIR
30–100 μ m	Far infrared	FIR
100–1000 μ m	Submillimeter	SubMM

Tableau (I.1): Les différentes régions du spectre optique

Ce chapitre sera consacré à la présentation des détecteurs optiques en générales et les photo-détecteurs infrarouges en particuliers, aussi bien les matériaux et les technologies qui en découlent.

I.2 Rayonnement thermique

Tout corps dont la température T diffère du zéro absolu émet et absorbe un rayonnement électromagnétique issu d'une part, de son caractère physico-chimique et d'autre part, de l'action de mécanismes intrinsèques d'énergies vibratoires des molécules. La libération d'énergie sous forme de rayonnements électromagnétiques est directement liée à l'accélération de charges électriques et donc à l'agitation moléculaire. La température détermine ainsi la quantité de particules élémentaires libérées qui seront transportées sous la forme de quanta d'énergie, couramment appelé photons, et dont la longueur d'onde d'émission λ est donnée par la relation d'Einstein.

$$E = h \nu = \frac{h c}{\lambda} \quad (1.1)$$

Avec h la constante de Planck : $6,626179 \cdot 10^{-34}$ J.s,

c la célérité de la lumière : $2,99810^{10}$ Cm.s⁻¹,

ν la fréquence d'émission d'une particule émise (en Hz),

λ la longueur d'onde d'émission (en μm).

Pour expliquer la dépendance de l'intensité rayonnée en fonction de la température, les physiciens en introduisent au début de 19^{ème} siècle, le concept de corps noir. Par hypothèse, un corps noir est parfaitement capable d'absorbé l'intégralité du rayonnement incident, indépendamment de leur longueur d'onde et de leurs direction de propagation, mais aussi capable d'émettre une énergie rayonnante isotrope égale à la quantité absorbé selon la **loi de Planck (Eq 1.2)**. Plus particulièrement, cette loi décrit la puissance rayonnée par unité de surface de corps noir et unité de longueur d'onde:

$$\frac{dR_{CN}(\lambda, T)}{d\lambda} = M_e(\lambda, T) = \frac{2\pi h c^2}{\lambda^5 \left[\exp\left(\frac{hc}{\lambda KT}\right) - 1 \right]} \quad (W / (.cm^2 \mu m)) \quad (1.2)$$

En termes de photon par seconde

$$M_q(\lambda, T) = \frac{2\pi c}{\lambda^4 \left[\exp\left(\frac{hc}{\lambda KT}\right) - 1 \right]} \quad (photons / (cm^2 .s. \mu m)) \quad (1.3)$$

Avec h la constante de Planck : $6,626179 \cdot 10^{-34}$ J.s,

k constante de Boltzmann = $1,38110^{-23}$ J/K.

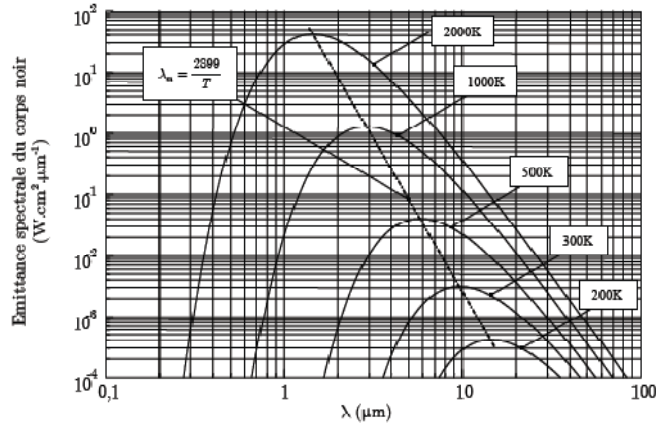


Figure (I.1): Emission spectrale du corps noir en fonction de la température

L'émission du corps noir présente un maximum en λ à toute température décrit par la loi de Wien (figure I.1). Ceci explique pourquoi un corps chauffé émet d'abord dans le domaine des infrarouges et ne devient visible, qu'aux températures suffisamment élevées.

$$\lambda_{\max} = \frac{2899}{T} (\mu m) \quad (1.4)$$

Ainsi, le maximum d'émissivité à température ambiante se situe autour de 2899/290 soit 10 μ m. la détection des corps à température ambiante est particulièrement maîtrisé en utilisant des détecteurs sensibles aux longueurs d'ondes de 10 μ m.

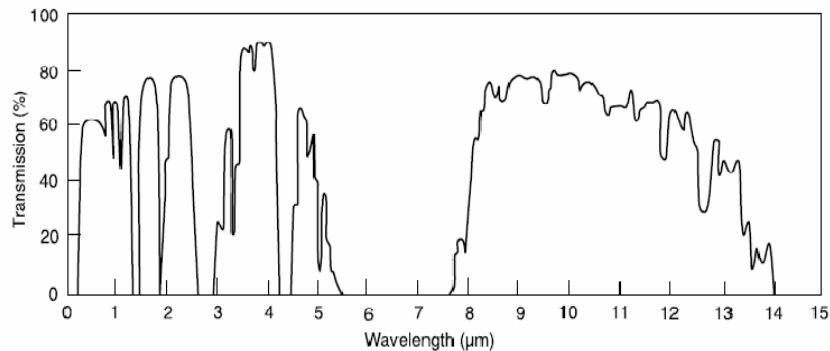


Figure (I.2): Evolution de la transmission spectrale de

Cette gamme de longueurs d'onde centrée à 10 μ m est d'autant plus intéressante que l'atmosphère est transparente dans cette gamme spectrale. La figure (I.2) présente la transparence de l'atmosphère terrestre dans des conditions climatiques usuelles en fonction de la longueur d'onde. On constate la présence de deux gammes de longueurs d'onde où l'atmosphère est particulièrement transparente et donc la détection infrarouge peut se faire à grande distance : 3-5 μ m (bande II) et 8-12 μ m (bande III).

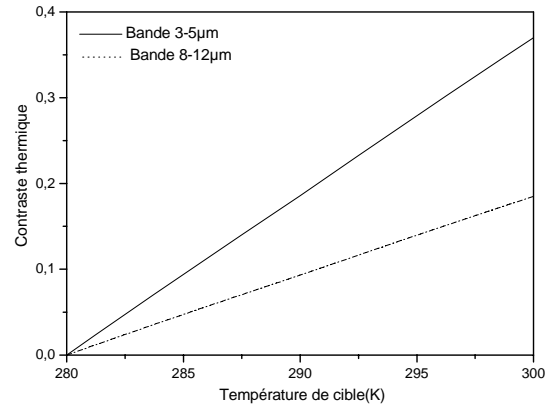
Un certain nombre de considérations imposent le choix d'une de ces bandes :

- Les conditions climatiques : les atmosphères humides sont plus favorables à la bande II mais la diffusion (par des nuages par exemple) est nettement moins importante dans la gamme III.
- Le contraste thermique : il est clair que la puissance lumineuse émise par un corps à 300K entre 8 et 12 μm (12,2mW/cm²) est plus importante qu'entre 3 et 5 μm (0,6mW/cm²). Néanmoins, nous sommes souvent intéressés à détecter une source thermique de température T_s sur un fonds de température T_f . La contraste thermique est alors une quantité physique plus pertinente : c'est la différence normalisée entre les puissances émises par la source et par le fond dans la gamme spectrale $\Delta\lambda$ soit [3] :

$$C(\Delta\lambda) = \frac{\int_{\Delta\lambda} \frac{dR(\lambda, T_s)}{d\lambda} d\lambda - \int_{\Delta\lambda} \frac{dR(\lambda, T_f)}{d\lambda} d\lambda}{\int_{\Delta\lambda} \frac{dR(\lambda, T_s)}{d\lambda} d\lambda + \int_{\Delta\lambda} \frac{dR(\lambda, T_f)}{d\lambda} d\lambda} \quad (1.5)$$

La figure (I.3) compare les contrastes dans les bandes II et III pour un fond de 300K. On constate un meilleur contraste pour la gamme 3-5 μm , argument qui peut jouer dans certain conditions.

Figure (I.3): *Contraste thermique dans les bandes 3-5 μm (bande II) et 8-12 μm (bande III)*



Un autre concept important est le contraste différentiel C_d (en W/Cm².K) : par définition $C_d \cdot \Delta T$ est l'émittance thermique par degré K dans une bande $\Delta\lambda$ donnée soit :

$$C_d(\Delta\lambda) = \frac{d}{dT} \int_{\Delta\lambda} \frac{dR(\lambda, T_s)}{d\lambda} d\lambda \quad (1.6)$$

Cette dernière notion est très utile pour prédire les performances de détecteurs infrarouges. Si la réponse d'un détecteur de surface S est donnée par R (en A/W) alors

le courant I (en A) détecté dû à une variation de température de la source ΔT est donné par [3] :

$$I = S \cdot R \cdot C_d (\Delta \lambda) \Delta T \quad (1.7)$$

Enfin, il est important de noter que les objets usuels ne sont généralement pas des corps noirs : ils n'absorbent qu'une partie $\varepsilon_{es}(\lambda)$ nommée *émissivité spectrale*, une autre partie étant réfléchi et/ou transmise. L'émittance spectrale réelle $dR/d\lambda$ est alors reliée à l'émittance du corps noir parfait $dR_{CN}/d\lambda$ par :

$$\frac{dR(\lambda, T)}{d\lambda} = \varepsilon_{es}(\lambda) \frac{dR_{CN}(\lambda, T)}{d\lambda} \quad (1.8)$$

Les émittances typiques s'échelonnent de 0,03 pour l'aluminium poli (très réfléchissant) à 0,95 pour le noir de fumée (très absorbant).

I.3 Classification des détecteurs

Les détecteurs infrarouges sont divisés en deux grandes catégories, à savoir les détecteurs photonique (quantique) et les détecteurs thermiques. Pour la classe de détecteurs photoniques, le rayonnement est absorbé dans le matériau par interaction direct avec les électrons. Le signal électrique de sortie observé résulte du changement de la distribution d'énergie électronique. Les détecteurs quantiques montrent une dépendance sélective de la réponse avec la longueur d'onde par unité de puissance du rayonnement incident. Tous les détecteurs quantiques montrent un rapport signal sur bruit parfait et une réponse très rapide.

Cependant, pour réaliser cette conversion dans la région spectrale infrarouge, les détecteurs quantiques exigent un refroidissement cryogénique. Les conditions de refroidissement représentent l'obstacle principal pour une utilisation répandue des systèmes IR à effet photoélectriques, les rendant, ainsi, encombrants, lourds, chers et inconfortables. Selon la nature d'interaction, la classe des détecteurs quantiques est subdivisée en différents types (voir le tableau I.2). Les plus importants sont : les détecteurs intrinsèques, extrinsèques, photoémissifs (de barrières de Schottky de silicium en métal), à puits quantique et à boîtes quantiques.

La deuxième catégorie des détecteurs se compose de détecteurs thermiques. Dans cette catégorie, le rayonnement incident change la température du matériau, ce changement de température provoque le changement de quelques propriétés physiques, qui sont employées par la suite pour générer la sortie d'un signal électrique.

Type	Transition	Sortie électrique	Exemple
Intrinsèque	Inter bande	Photoconductive Photovoltaïque Capacitance Photoélectromagnétique	AlGaIn, Si, GaAs, PbS, PbSe, InSb, HgCdTe AlGaIn, Si, InGaAs, InSb, HgCdTe Si, GaAs, InSb, HgCdTe InSb, HgCdTe
Extrinsèque	Impureté vers band	Photoconductive	Si:In, Si:Ga, Ge:Cu, Ge:Hg
Porteurs libres	Intrabande	Photoemissive Photoconductive Photon-drag	PtSi, Pt2Si, IrSi à barrières Shottky GaAs/CsO Bolomètre à InSb Ge
Puits quantique	vers et/ou depuis les niveaux quantiques discret	Photoconductive Photovoltaïque	GaAs/GaAlAs, InSb <i>nipi</i> InAs/InGaSb SLS
Boite quantique	vers et/ou depuis les niveaux quantiques discrets	Photoconductive Photovoltaïque	InAs/GaAs, InGaAs/InGaP Ge/Si

Tableau (I.2): Les détecteurs quantiques

Les effets thermiques sont généralement indépendant de la longueur d'onde ; le signal dépend de la puissance radiante (ou son taux de changement) indépendamment de son contenu spectral. Dans les détecteurs pyroélectrique, un changement de la polarisation spontanée interne est mesuré, tandis que pour le cas de bolomètres, c'est le changement de la résistance électrique qui est mesurée. Les détecteurs thermiques fonctionnent typiquement à la température ambiante. Ils sont habituellement caractérisés par une sensibilité modeste et une réponse lente, mais, ils ont un bon marché et faciles à employer.

Les détecteurs thermiques (tableau I.3) ont été abandonnés dans les systèmes infrarouges industriels et militaires jusqu'aux années 90, en comparaison avec les détecteurs quantiques. La raison de cette disparition est que les détecteurs thermiques étaient souvent considérés d'être plutôt lent et peu sensible, en comparaison avec les détecteurs quantique. En conséquence, l'effort mondial pour développer des détecteurs thermiques était extrêmement petit en comparaison avec les détecteurs quantiques. Cependant, dans les dernières décennies, il a été montré qu'extrêmement des bonne images peuvent être obtenu à partir d'un senseur thermique matriciel non refroidit, à plans focaux (FPA: Focal Plan Array), avec la fréquence de balayage des télévisions [4]. La vitesse des détecteurs thermiques est tout à fait adéquate pour les imageurs bidimensionnels (2D) à balayage non mécanique. La sensibilité modérée des

détecteurs thermiques peut être compensé par un grand nombre d'éléments dans les deux dimensions des rangées électroniquement balayées. Avec une grande matrice de détecteurs thermiques, les meilleures valeurs de la résolution en température atteinte sont en-dessous de 0.1 K, parce qu'un bruit efficace de largeur de bande moins de 100 Hz peut être achevée [4].

Détecteur	Mode d'opération
Bolomètre Métal, Semiconducteur Superconducteur, Ferroélectrique Hot électron	Changement dans la conductivité électrique
Thermocouple/Thermopile	génération de tension, causé par un changement en température de la jonction de deux matériaux différents
Pyroélectrique	Changement dans la polarisation électrique spontanée
Cellule de Golay / microphone à gaz	Expansion thermique des gaz

Tableau (1.3): Les détecteurs thermiques

I.4 Figures de mérites

Afin de mieux comparer les photo-détecteurs entre eux, même ce qui appartient à la même filière technologique, un certain nombre de figure de mérites, indépendantes des technologies des détecteurs, ont été définie.

I.4.1 Réponse spectrale:

La réponse spectrale est définie comme le rapport entre le signal électronique de sortie en volt(V) (courant: A) et la puissance du rayonnement infrarouge incident(W) sur le détecteur. Elle est donnée, pour chaque longueur d'onde du rayonnement et de fréquence de modulation, par[5]

$$R(\lambda, f) = \frac{\text{Signal}}{\text{PuissanceIR}} = \frac{I_{ph}}{P} \left(\frac{A}{W} \right) = \frac{V_{ph}}{P} \left(\frac{V}{W} \right) \quad (1.9)$$

Alternativement, il y à une autre réponse non spectrale appelée, réponse du corps noire, définie comme le rapport entre le signal électronique de sortie en volt(V) (courant: A) et la puissance du rayonnement intégral du corps noir à la température T. elle donnée par

$$R(T, f) = \frac{\text{Signal}}{\text{PuissanceIR}} = \frac{I_{ph}}{\phi_{ebb}} \left(\frac{A}{W} \right) = \frac{V_{ph}}{\phi_{ebb}} \left(\frac{V}{W} \right) = \frac{I_{ph}}{\int_0^{\infty} \phi_e(\lambda) d\lambda} \left(\frac{A}{W} \right) = \frac{V_{ph}}{\int_0^{\infty} \phi_e(\lambda) d\lambda} \left(\frac{V}{W} \right) \quad (1.10)$$

Où la puissance du rayonnement incident est l'intégral sur toutes les longueurs d'ondes de la densité spectrale du corps noir $\Phi_e(\lambda)$. Les très faibles réponses peuvent être surmontées par l'augmentation du niveau de signal en ajoutant des amplificateurs au circuit de traitement électronique. La limitation qu'on ne peut pas surmonter est la présence de bruit avec des gains additionnels. A réponse égale, le détecteur ayant le plus petit bruit sur le signal utile est le plus sensible.

I.4.2 Bruit

Le bruit est une sortie électronique autre que le signal désiré. L'aptitude d'un photo-détecteur à détecter un rayonnement incident est limitée par des fluctuations intrinsèques, où bruit, généré par le détecteur. Une fois que le bruit écran la sortie, il peut obscurcir ou cacher complètement le signal.

I.4.3 Puissance équivalente au bruit

La puissance équivalente au bruit (*NEP*: Noise Equivalent Power) est la puissance du rayonnement sur le détecteur qui génère un signal équivalent au bruit.

Ainsi, la *NEP* représente la puissance minimale d'entrée qui donne un rapport signal sur bruit d'unité, $S/N = 1$ à la sortie. Elle peut s'écrire en terme de réponse

$$NEP = \frac{I_{ph}}{R_i} = \frac{V_{ph}}{R_v}, \text{ l'unité de } NEP \text{ est le } W. \quad (1.11)$$

Plus la *NEP* est petite, plus les performances de détecteur sont meilleures.

I.4.4 Défectivité

La *NEP* est rarement utilisée. En effet, la notion de *défectivité spécifique* lui est souvent préférée. Celle-ci est définie comme l'inverse du *NEP*, ramené à la surface A_d du détecteur en cm^2 ainsi qu'à la bande passante Δf de la mesure [5]:

$$D^* = \frac{(A_d \Delta f)^{\frac{1}{2}}}{NEP} = \frac{(A_d \Delta f)^{\frac{1}{2}}}{P} \frac{S}{N} = \frac{R_v (A_d \Delta f)^{\frac{1}{2}}}{V_n} = \frac{R_i (A_d \Delta f)^{\frac{1}{2}}}{i_n} \quad (1.12)$$

L'unité de mesure du D^* est $\text{cm.Hz}^{1/2}.W^{-1}$, appelée aussi Jones.

Les performances finales des détecteurs sont achevées, quand le bruit de détecteur et d'amplificateur est petit en comparaison avec le bruit de photon. Le bruit de photon est fondamental dans le sens qu'il ne résulte pas de l'imperfection de

détecteur ni à son électronique associé, mais plutôt du processus de détection soimême, en raison de la nature discrète du champ de rayonnement.

Le rayonnement tombant sur le détecteur est composé de ceux provenant de la cible et du fond.

Quand les détecteurs quantiques fonctionnent sous la condition de la supériorité du flux optique (de signal) en comparaison au flux de fond, la performance finale des détecteurs est déterminée par la limite de fluctuation de signal optique. Il est achevée dans la pratique avec des photomultiplicateurs fonctionnant dans le visible et l'ultra-violet, mais ceci est rarement achevée avec les dispositifs à semi-conducteurs, qui sont normalement limité par le bruit de détecteur et d'électronique associe. *La NEP* des détecteurs fonctionnant dans cette limite a été dérivée par un certain nombre d'auteurs [3, 6,7]. Elle est donnée par

$$NEP = \frac{2hc\Delta f}{\eta\lambda} \quad (1.13)$$

Où h est la constante du Planck, c la vitesse de la lumière, η l'efficacité quantique, et λ la longueur d'onde.

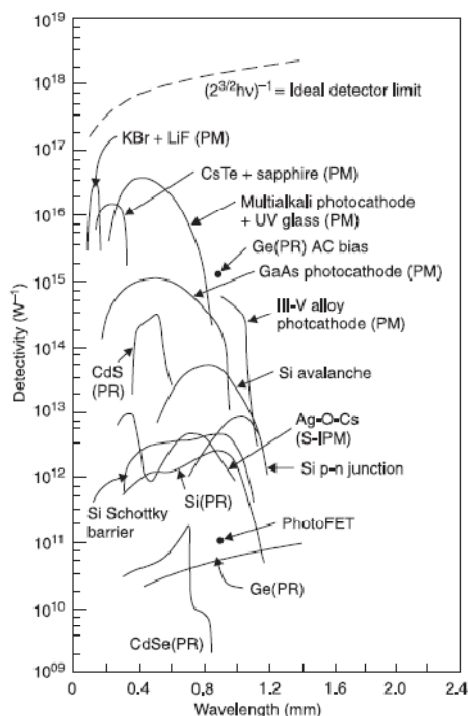
La limite pratique de fonctionnement pour la plupart des détecteurs infrarouges est n'est pas le SFL (Signal Fluctuation on Limite) mais c'est la fluctuation de fond, aussi connu BLIP comme photo détecteurs infrarouge limité par le bruit de fond (Background Limited Infrared Photodetectors). Dans cette approximation la *NEP* est donnée par [2, 6,7]:

$$NEP = h\nu \left(\frac{2A\phi_b\Delta f}{\eta} \right)^{1/2} \quad (1.14)$$

Où ϕ_b est la densité de flux total de photon de fond atteignant le détecteur, et Δf est la bande passante électrique du récepteur.

Les valeurs typiques de D^* pour les détecteurs optiques disponibles sont montré dans les figures (I.4) et (I.5). La figure (I.4) montre la détectivité des détecteurs optiques sensibles dans la région de 0.1-1.2 μm . On notant que la détectivité n'est pas D^* , mais plutôt le réciproque *de la NEP* pour une bande passante de 1Hz. Cette figure du mérite est utilisée pour inclure les photomultiplicateurs dont le bruit ne dépend pas, dans tous les cas, de la racine carrée de la surface de photocathode. Le tableau (I.4) énumère les surfaces enregistré propre aux divers détecteurs illustrés [8]. On peut convertir en D^* , les valeurs appropriées aux photorésistances et aux détecteurs photovoltaïques en se multipliant la valeur de

défectivité illustrée par la racine carrée de la surface de détecteur. La limite de fluctuation de signal montrée dans la figure est indépendante de la surface [voir l'Eq.(1.12)].



Détecteur	surface (cm ²)
CdS photoconducteur (PC)	1,00
CdSe photoconducteur (PC)	1,00
photodiode à barrière de Schottky en Si	0,03
Si photodiode à jonction p-n	0,25
Si photoconducteur	0,25
Si photodiode à avalanche	0,07
Ge photoconducteur (PC)	0,20
Ge photoconducteur à polarisation dc (PC)	2,4×10 ⁻⁵
Photomultiplicateurs (PM)	1,00

Tableau (I.4): Surface des détecteurs illustrés dans la figure (1.4)

Figure (I.4): Défectivité en fonction de λ pour les photo-détecteurs de 0.1-1.2 μ m ; PR indique photorésistance et PM photomultiplicateurs [2]

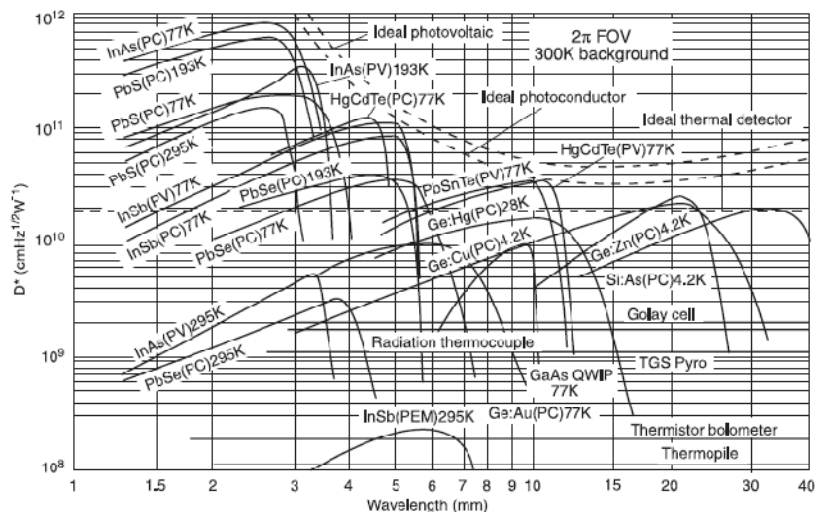


Figure (I.5): Comparaison de D^* pour différents détecteurs infrarouges disponible commercialement, la fréquence de modulation est 1000Hz pour les détecteurs quantiques et 10Hz pour les détecteurs thermiques [2].

I.4.5 Résolution thermique

Pour les détecteurs, le contraste, c'est-à-dire l'écart de températures minimal détectable (donc équivalent au bruit) ou NETD (pour Noise Equivalent Temperature Difference) introduit la notion de résolution thermique. Cette valeur, exprimée en Kelvin, est souvent représentée de manière statistique sur l'ensemble des pixels d'une matrice, ce qui permet d'apprécier également l'homogénéité des performances du capteur. Elle représente la figure de mérite la plus convenable pour les matrices infrarouges à plans focaux (FPAs). L'écart de température équivalente au bruit d'un détecteur est le changement de température, d'un rayonnement incident, qui produit un signal de sortie égal au niveau de bruit en rms(Root Mean Square). *NETD* est défini par [2]:

$$NETD = \frac{V_n \left(\frac{\partial T}{\partial Q} \right)}{\left(\frac{\partial V_s}{\partial Q} \right)} = V_n \frac{\Delta T}{\Delta V_s} \quad (1.15)$$

où V_n est le bruit rms et ΔV_s est le signal mesuré pour une différence ΔT de la température. Il peut être rapproché par:

$$NETD = \left(C \eta_{BLIP} \sqrt{N_W} \right)^{-1} \quad (1.16)$$

où C est un contraste thermique, N_W est le nombre de porteurs photo généré intégrés pendant une période d'intégration temporelle t_{int} ,

$$N_W = \eta A t_{int} Q_B$$

où Q_B est la densité de flux de photon incident sur le détecteur de surface A . η_{BLIP} est le rapport du bruit de photon (N_{Photon}) au bruit composé de FPA(N_{FPA}), souvent appelé pourcentage BLIP.

$$\eta_{BLIP} = \left(\frac{N_{photon}^2}{N_{photon}^2 + N_{FPA}^2} \right)^{1/2} \quad (1.18)$$

Il résulte des formules ci-dessus, que la capacité de stockage de charge de l'électronique de sortie, le temps d'intégration lié au temps de balayage et le courant d'obscurité du matériau sensible, devient les issues principales de matrices infrarouges à plans focaux. *Le NETD* est inversement proportionnel à la racine carrée des charges intégrées, et donc plus la charge est grand, plus la performance est meilleure.

I.5 Mécanismes de détection

Le flux de photon évolue dans le semi-conducteur d'une façon exponentiellement décroissante : $\phi(z) = \phi_0 e^{-\alpha z}$ (1.19)

Où ϕ_0 est le flux de photons incident sur la surface.

Le coefficient d'absorption et la profondeur de pénétration correspondante, changent d'un matériau à l'autre. Il est bien connu que le coefficient d'absorption pour des transitions directes entre les bandes paraboliques, au centre de la première zone de Brillouin $k=0$, pour des photons d'énergies plus grandes que l'énergie de bande interdite, obéit à la loi de racine carré[9,10].

$$\alpha(h\nu) = \beta(h\nu - E_g)^{1/2} \text{ Pour } h\nu > E_g \quad (1.20)$$

$$\text{Avec } \beta = \frac{q^2 \left(\frac{2m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*} \right)^{3/2}}{nch^2 m_e^*} \text{ pour } k=0$$

$$\text{Si la transition directe aura lieu pour des } k \neq 0 \quad \beta = \frac{4q^2 \left(\frac{2m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*} \right)^{5/2}}{3nch^2 m_e^* m_h^* h\nu}$$

Pour des photons ayant des énergies inférieures au gap

$$\alpha(h\nu) = \beta' \exp \left\{ \frac{h\nu - E_g}{kT} \right\} \text{ Pour } h\nu < E_g \quad (1.21)$$

Où β et β' sont des constants.

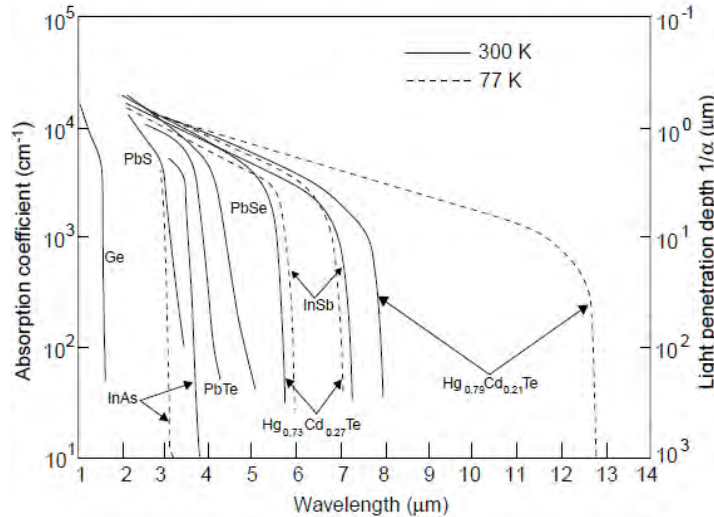


Figure (I.6): coefficient d'absorption pour divers matériaux des photo-détecteurs dans la plage 1-14 μm [4].

On peut dire d'après la figure (I.6) que pour l'infrarouge moyen MWIR, la limite d'absorption change entre 2-310³cm⁻¹, alors que pour la région de l'infrarouge lointain LWIR est au voisinage de 10³cm⁻¹.

I.5.1 Photoconduction :

Les photoconducteurs sont les plus simples détecteurs utilisant la transition directe des photons. On peut utiliser des semi-conducteurs intrinsèque et/ou extrinsèque, figure (I.7). Pour le cas des photoconducteurs intrinsèque, l'énergie de photon doit être supérieure à l'énergie de la bande interdite pour que le matériau absorbe le rayonnement incident, ceci excite un électron depuis la bande de valence vers la bande de conduction en libérant un trou vers la bande de valence. Typiquement, les électrons ont des très fortes valeurs de mobilité que les trous dans les matériaux de détecteurs infrarouges (mis à part les sels de plomb), et donc déterminant la photo réponse. Pour le cas des photoconducteurs extrinsèque, un photon est absorbé par une impureté (avec un niveau d'énergie d'ionisation $E_a \ll h\nu$) libérant un électron dans les semiconducteurs de type n, et un trou dans les semiconducteurs de type p. Le changement de la densité de porteurs de charges libres à travers ces processus d'absorption conduit au changement de la conductivité de matériau. Lorsqu'on applique une polarisation sur le détecteur, la modulation de courant à travers le détecteur est proportionnelle au changement du flux de photon incident sur le détecteur.

Les détecteurs photoconducteurs peuvent présenter des gains, ceux-ci sont défini comme le rapport entre la durée de vie et le temps de transit des porteurs de charges libres vers les contacts ohmiques. Ce gain est limité par les recombinaisons qui réduisent la durée de vie. Cet inconvénient peut être combattu par la création d'une zone de charge d'espace désertée au voisinage d'un contact. Le gain peut prendre des valeurs allant de zéro vers des valeurs supérieures à l'unité. Dans le dernier cas, la durée de vie est supérieure au temps de transit. Physiquement ceci peut s'expliquer par le fait que les porteurs de charge traverse plusieurs fois le détecteurs (et le circuit extérieure) avant de se recombiné.

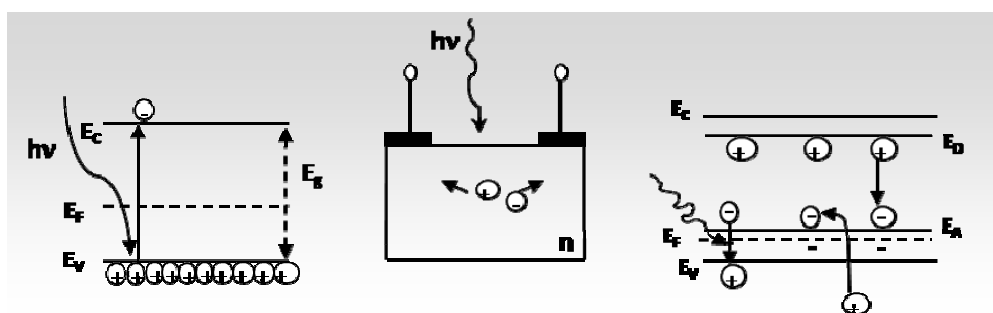


Figure (I.7): structure de détecteur photoconductor et leur diagramme de bande d'énergie

Les photoconducteurs extrinsèque utilisant le silicium, ou le germanium peuvent être réalisés avec de grande résistance interne et sous des niveaux élevés de radiation de fond à l'ambiante. Cependant, à cause de l'implication des impuretés dans les processus de capture de photons, le coefficient d'absorption est faible à moins que le matériau soit très fortement dopé. Si la concentration d'impureté est importante, la performance est dégradée par l'augmentation de la bande de conduction d'impureté. Ces différences sont mises en jeu lorsqu'en spécifiant un niveau d'impureté pour un détecteur extrinsèque donné. La durée de vie effective peut être augmentée par un abaissement significatif de la température de fonctionnement, comme par exemple, le cas des détecteurs en Silicium extrinsèque pour l'infrarouge lointain, qui sont fonctionnels dans l'intervalle de température 10-20K° afin d'activer quelques impuretés comme le bore. Parmi les détecteurs extrinsèques, le détecteur à base de bande d'impureté (BIB : Blocked Impurity Band detectors) est le plus répandu. Il est d'abord conçu par Petroff et Stapelbroek [11], le détecteur BIB ressemble au détecteur photovoltaïque dans son fonctionnement. Il a une bande fortement dopé en Silicium et une couche de blocage non dopée ayant pour rôle d'empêché le courant d'obscurité d'être dominé par les porteurs de charge. Les principes de fonctionnement détaillés sont décrits dans les références [12,13].

I.5.2 Photovoltaïque:

Les détecteurs photovoltaïques sont basés sur le principe de la jonction p-n, le photon incident génère des paires électron-trou par absorption intrinsèque, et diffuse les porteurs minoritaires vers la jonction, où ils sont balayés vers les contacts par le champ électrique interne inversement à la direction du courant (figure (I.8)). Ces détecteurs ont des caractéristiques courant-tension $I(V)$ similaire à celle d'un redresseur p-n typique. En conséquence, leur description théorique peut se baser sur les modèles traditionnels des diodes [14]. Pour les détecteurs à forte rendement quantique, l'absorption des photons doit se faire au voisinage de la jonction (exemple ; dans la longueur de diffusion des porteurs minoritaires). Contrairement au photoconducteurs, il n'y a pas de gain en courant. Les détecteurs photovoltaïques fonctionnant en mode court-circuit présentent une très forte linéarité vis-à-vis l'irradiation optique. Le fonctionnement en mode circuit-ouverte avec stockage de charge dans la photodiode conduit à un changement de la capacité de jonction,

laquelle conduit aux effets de saturation non linéaire. Cependant, le mode opératoire préféré est de mesurer le signal photo généré en terme de photo-courant que le changement de photo-voltage.

L'analyse de bruit dans les détecteurs infrarouges à jonction pn implique la modélisation du courant de diffusion dans les zones neutres, et le courant de génération- recombinaison dans la zone de charge d'espace [15,16]. Une importante mesure de performance est l'augmentation de la résistance à polarisation nulle R_0 . Il est souvent normalisé afin de la comparé avec R_0A . Dans le cas de la jonction idéale, il est montré que R_0 est inversement proportionnelle au courant de diffusion. À température élevée, ce courant de diffusion représente le mécanisme de bruit dominant. Il est estimable en fonction de paramètres de matériau comme la durée de vie des porteurs, la mobilité et la concentration intrinsèque de porteurs. A polarisation nulle, la résistance de la jonction idéale, due uniquement au courant de diffusion, décroît vers la limitation de bruit de Johnson [17]. Dans le cas de la dominance du bruit de Johnson, la détectivité est exprimé par:

$$D^* = \frac{q\lambda_p}{hc} \eta_q \left(\frac{RA}{4k_B T_D} \right)^{1/2} \quad (1.22)$$

Ou q est la charge d'électron, k_B constant de Boltzmann et T_D la température de détecteur [18]. Sous cette limitation, la détectivité D^* est proportionnel au racine carré du produit RA , $D^* \propto (RA)^{1/2}$. Bien que le courant de diffusion puisse théoriquement s'abaisser par la décroissance de la température, les performances des diodes à faible température sont généralement contrôlées par la statistique de G-R (Génération – Recombinaison) en contrôlant la durée de vie des porteurs, et par suite son bruit est dominant.

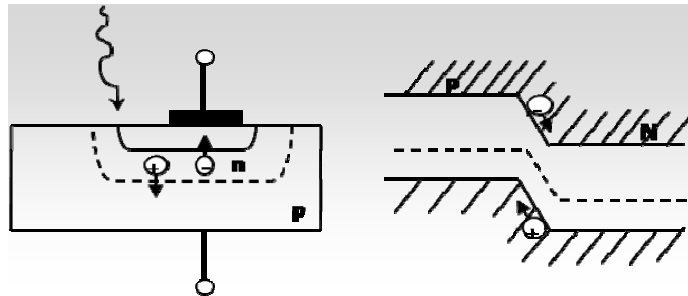


Figure (I.8): structure de détecteur photovoltaïque et leur diagramme de bande d'énergie

Les performances limitées par la diffusion sont théoriquement meilleures pour des polarisations inverses ayant des ddp différent de zéro, le bruit de G-R peut

s'abaisser en fonctionnement à polarisation nulle. Il est également intéressant de noter que le bruit $1/f$ présent pratiquement dans tous les détecteurs PV [19,20], peut se minimiser en travaillant à polarisation nulle [21,22]. Cependant, une condition de polarisation inverse optimale dépend de plusieurs facteurs aussi bien qu'avec les caractéristiques liées au couplage avec les préamplificateurs.

I.5.3 Détecteur photo-électromagnétique

L'origine de l'effet photo électromagnétique (PEM) est la diffusion des porteurs photo-générés résultant du gradient de concentration en porteur et de leur déviation dans des directions opposées due au champ magnétique, comme montré dans la figue (I.9), il a été utilisé traditionnellement pour la détection à haute température dans les régions moyen et lointain infrarouge [23].

Si les extrémités d'échantillon constituent un circuit ouvert dans la direction X, une charge d'espace s'accumule, provoquant un champ électrique dirigé le long de l'axe des abscisses (tension de circuit ouvert). Si les extrémités d'échantillon sont court-circuitées dans la direction X, le courant traverse le circuit (courant de court-circuit). La tension ou le courant mesuré est directement liée au rayonnement incident.

L'avantage des détecteurs PEM en plus de l'absence de polarisation est la faible résistance facilitant leur intégration avec l'électronique rapide [24,25].

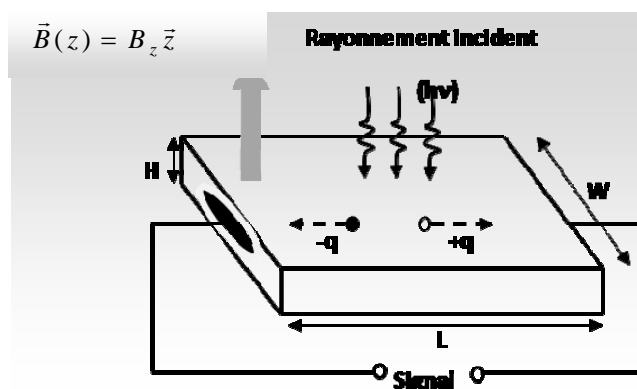


Figure (I.9): structure de principe de détecteur photo-électromagnétique

I.5.4 Détecteurs Dember

L'effet photo-diffusion ou Dember est à l'origine du développement d'une différence de potentiel dans la direction de radiation en interaction avec la surface d'un semi-conducteur (figure I.10). Deux conditions doivent être réunies pour la génération du photo-voltage: la distribution des porteurs photo générés doit être non uniforme et les coefficients de diffusion des électrons et trous doivent être aussi

différent. Généralement, ce gradient est la conséquence d'une génération optique non uniforme, ainsi que la différence entre les vitesses de recombinaison sur la face avant et arrière du composant.

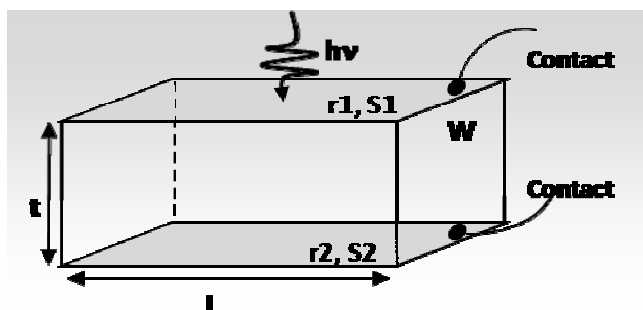


Figure (I.10): structure de principe de détecteur Dember

Le champ électrique associé au effet Dember retient les électrons de forte mobilité, alors que des trous sont accélérés, rendant, ainsi, les deux flux égaux. La meilleure performance est achevée avec une épaisseur de l'ordre de grandeur de la longueur de diffusion, faible vitesse de recombinaison sur la face avant et forte sur la face arrière du composant [8,25].

I.5.5 Détecteurs magnéto-concentration

La géométrie du dispositif à magnéto-concentration est identique à celle des détecteurs photo-électromagnétique conventionnels, sauf que le dispositif est polarisé avec un champ électrique perpendiculaire au champ magnétique orientée de telle sorte que la force de Lorenz, agissant sur les courants de porteurs, les dirige vers la surface de forte vitesse de recombinaison (figure I.11). En effet, la concentration des électrons et des trous dans la grande partie du matériau est diminuée, et le volume devient, ainsi, épuisé de porteurs, sauf au voisinage de la surface de forte vitesse de recombinaison [8,25].

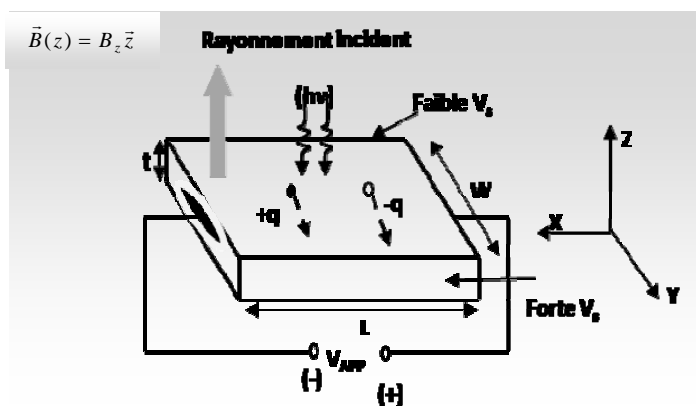


Figure (I.11): structure de principe de détecteur magnéto-concentration

I.5.6 Photocapaciteur Détecteurs MIS

La structure MIS montrée dans la figure (I.12) consiste en une grille métallique transparente, une mince couche isolante et un semi-conducteur dopé. Suite à la simplicité et au succès connus dans les imageurs visible à CCD (fabriqué sur silicium), un effort important a été débloqué pour projeter cette technologie sur les matériaux infrarouges. Le composant fonctionne par l'application d'une impulsion de tension sur la grille, qui crée une zone de déplétion dans le semi-conducteur laquelle agit comme un puits de potentiel. Les photons incidents passent à travers la grille transparente et l'isolant est absorbé par le matériau infrarouge semiconducteur en produisant des paires (é-h). Les porteurs minoritaires restent dans le puits de potentiel proche de la surface, tandis que les porteurs majoritaires sont dirigés forcément vers la région neutre de volume par le potentiel de surface.

Le potentiel de surface de semi-conducteurs est contrôlé par la différence de potentielle entre la grille et le substrat semiconducteur. Cette structure est souvent analysée par un potentiel $\phi(x)$ unidimensionnelle, où x est la distance depuis la surface [15]. En connaissant les paramètres d'isolant et les caractéristiques électriques de semi-conducteur (concentration de porteur, constant diélectrique), la densité de la charge d'espace sous la grille peut être estimée. Pour des forts potentiels de surface, la concentration de porteurs minoritaires est plus grande que la concentration des majoritaires. Cependant, la capacitance de la zone de charge d'espace de semiconducteur devient petite pour les forts potentiels de surface. La capacitance combinée du composant due aux capacitances d'isolant C_{in} et de la charge d'espace

C_d est une combinaison en série, qui est

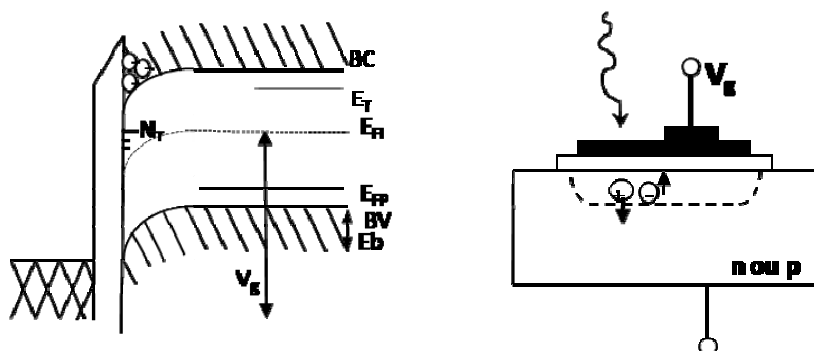
$$C = \frac{C_{in} C_d}{C_{in} + C_d} \quad (1.23)$$


Figure (I.12): Principe de photo-capacité

Le changement de la capacitance en fonction de la tension (mesuré à forte et faible fréquences) est devenu une méthode standard pour la caractérisation des détecteurs MIS [26] (et le profil de dopage de semiconducteur) [27] par le traçage des courbes résultantes de capacitance- tension (C-V).

Pour les matériaux semiconducteurs infrarouges, les caractéristiques MIS sont souvent limités par les états de surface qui peuvent exister dans la couche mince isolante ou bien au niveau de l'interface isolant-semiconducteur[28].

Les états d'interfaces rapides peuvent augmenter les courants d'obscurité qui sont essentiellement due à la génération recombinaison à travers les centres de Schokley-Read. D'autres courants d'obscurité peuvent coexister, due à la génération des porteurs minoritaires dans les régions neutres et désertées, ainsi que par l'effet tunnel direct des porteurs à travers la bande interdite. Le niveau du courant d'obscurité limite le temps de stockage, en particulier pour les composants destinés à fonctionner aux ondes infrarouges lointain [23]. Bien que les détecteurs MIS soient essentiellement des condensateurs, leurs niveaux de courant d'obscurité peuvent être comparés avec les niveaux des courants d'obscurité des détecteurs photovoltaïques permettant de les référencies par le produit R_0A [23].

I.5.7 Détecteurs à émission interne à barrière de Schottky ; Silicides

La structure à barrière Schottky montré dans la figure (I.13) a été extensivement étudiée par Shepherd [29]. Les photons pénètrent la structure à travers la face arrière (substrat) et sont absorbé par la couche de silicide. Une petite fraction de porteurs excités est émise à travers la barrière (qui a un potentiel ψ_{ms}) vers le semiconducteur. Avant que les porteurs soient émis, une quantité de leur énergie cinétique peut dissiper lors des processus de diffusion avec le réseau, les joints de grains et avec le puits de potentiel de l'électrode de silicide. Ces processus ne sont pas bien connus et les méthodes d'optimisation des performances utilisées ont été assez empiriques [30].

Lorsque les porteurs sont émis vers le semiconducteur, une charge se développe dans l'électrode de silicide qui a un caractère métallique (la recombinaison est empêchée par la barrière). Cette charge peut être transférée vers le circuit de lecture, par exemple, par CCD, à travers la diffusion mise en place dans le semiconducteur directement sous le silicide. Les films de silicides avec des hauteurs de barrière convenable pour les détecteurs infrarouges peuvent former par la

déposition de différents matériaux sur le substrat de silicium, le platine a été utilisé avec succès dans la bande MWIR (ou la plus long longueur d'onde de coupure est $\lambda_c=6\mu\text{m}$) mais d'autres matériaux pour les silicides sont aussi analysés comme le palladium ($\lambda_c=3.5\mu\text{m}$), l'iridium ($\lambda_c=10\mu\text{m}$) et le nickel ($\lambda_c=2\mu\text{m}$). Il est important de noter que les longueurs d'ondes de coupures cités pour les silicides correspondent au point zéro de la réponse au lieu de 50% comme il a été cité pour autres détecteurs. La plus basse longueur de coupure de tous les silicides est $1.1\mu\text{m}$ due à l'absorption optique dans le substrat de silicium.

Quelques améliorations du rendement quantique sont achevables, par la fabrication de détecteur comme élément d'une cavité optique portant un revêtement antireflet sur la face arrière du substrat de silicium, ainsi, qu'un diélectrique transparent suivi d'une métallisation en aluminium (miroir) sur la face avant [31]. Néanmoins, le rendement quantique tend vers des faibles valeurs pour les composants PtSi, avec un ordre de grandeurs de 2% à $4\mu\text{m}$. En dépit de mauvais rendement quantique de ces détecteurs, ils ont l'avantage sur les détecteurs à fort rendement quantique lors de l'utilisation dans les matrices à plans focaux, d'être fabriqués sur le silicium en utilisant les techniques conventionnelles de CMOS.

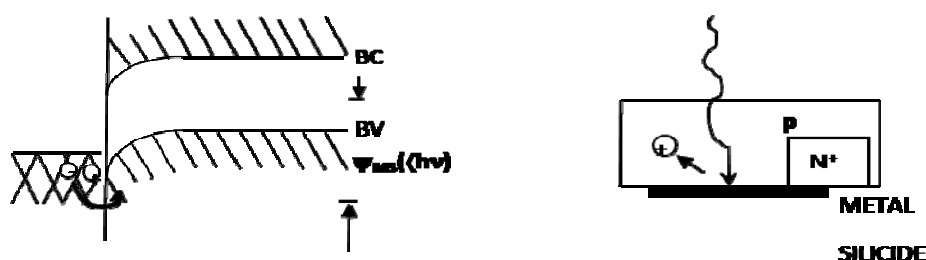


Figure (I.13): structure de principe Détecteurs à émission interne à barrière de Schottky ; Silicides

I.5.8 Détecteurs à émission interne à hétérojonctions (HIPD : Hétérojonction Internal Photoemission Detectors)

Les détecteurs à émissions internes à hétérojonctions sont semblables aux détecteurs à barrières Schottky : l'électrode de silicide est remplacée par un autre matériau semi-conducteur fortement dopé (dégénéré) (figure I.14). L'idée d'une photodiode à barrière Schottky avec un semi-conducteur dégénéré a été proposée la première fois par Shephard et all [32] et réalisé la première fois par Lin et all [33] avec un système SiGe /Si. Les détecteurs HIP présentent une efficacité quantique

interne élevée en comparaison avec les détecteurs à barrière Schottky. Il y a deux raisons principales à l'origine de cette augmentation; (i) les photons peuvent exciter des porteurs ayant des états loin du niveau de Fermi tels qu'ils ne gagnent pas d'énergie suffisante pour surmonter la barrière des détecteurs Schottky. En revanche, la bande étroite des états absorbants dans la couche de SiGe des détecteurs HIP mène à des porteurs plus énergiques, (ii) les trous photoexcités traversant la barrière sont moins d'être diffusés par l'interface de l'hétérojonction en raison du rapport favorable du masse effective. Cependant, le coefficient d'absorption de SiGe est inférieur à ceux de silicide ou du métal en raison de la faible densité des porteurs libres [34].

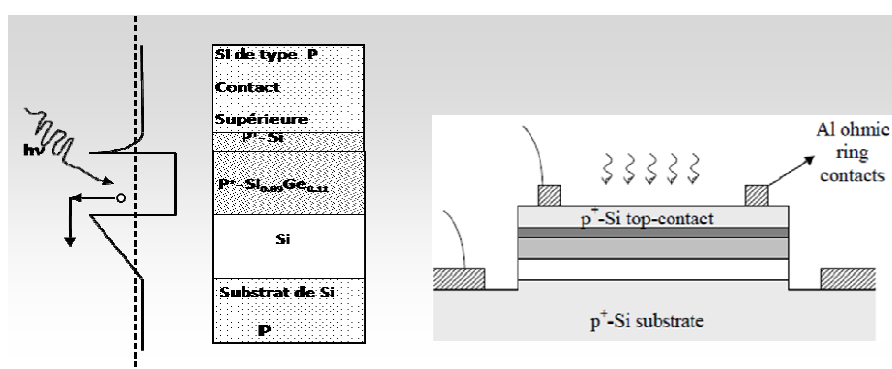


Figure (I.14): structure de principe de Détecteurs HIPD

I.5.9 Détecteurs à émission interne à homojonction

Les détecteurs à émission interne à homojonction sont des détecteurs fondamentalement destinés à la détection de l'infrarouge très lointain. La structure de base de ces détecteurs est composée d'une couche fortement dopée, jouant le rôle d'absorbant infrarouge et une couche intrinsèque (où bien légèrement dopée) à travers laquelle, la majorité du potentiel extérieure est appliquée (figure I.15). Par conséquent, la hauteur de la barrière dépend de la polarisation appliquée. Le concept de détecteur infrarouge à homojonction a été proposé la première fois par Tohyama et al [35] avec une longueur d'onde de coupure de $12\mu\text{m}$. Plus tard, ils ont rapporté un détecteur IR à une homojonction de silicium ayant une couche active de PtSi avec une longueur d'onde de coupure prolongée jusqu'à $30\mu\text{m}$ [36]. Diverses approches de détecteur à émission interne à homojonction (dépendant du dopage) basés sur le Si et GaAs ont été discutés et analysés par Perera et al [37,38]. Des longueurs d'ondes de coupure supérieures à $40\mu\text{m}$ ont été obtenues.

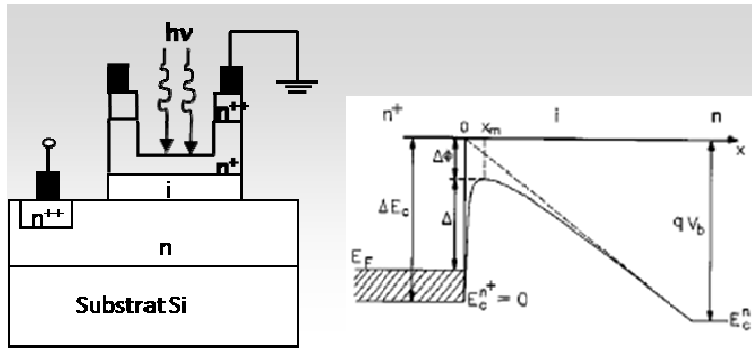


Figure (I.15): structure de principe de détecteurs à émission interne à homojonction

I.5.10 Photodétecteurs à puits quantiques QWIPs

Le concept de la détection de rayonnement en employant des puits quantique a été étudié intensivement pendant plus de 25 années. Les premières études étaient sur les systèmes bidimensionnels d'électron dans la couche d'inversion de métal-oxyde-semi-conducteur ayant une barrière triangulaire [39]. La possibilité d'employer des puits quantiques avec des barrières rectangulaires pour la détection infrarouge a été suggérée la première fois par Esaki et Sakaki [40]. La première expérience utilisant les puits quantiques pour la détection IR a été rapporté par Smith *et al.*[41]. Le mécanisme de fonctionnement de dispositif a été basé sur l'absorption du rayonnement IR par les porteurs libres piégés dans des puits quantiques (figure I.16) constitués par des systèmes d'hétérojonction de GaAs/AlGaAs.

Ces puits quantiques sont construits en déposant un matériau de gap inférieur (c.-à-d. GaAs) en sandwich entre deux matériaux de gap supérieur (c.-à-d. AlGaAs). Par conséquent, le matériau de plus grand gap sert de barrière, tandis que le matériau de petit gap sert de puits. Quand l'épaisseur du puits est assez petite, des niveaux d'énergies discrètes sont créées dans le puits. La transition entre les subbandes d'énergies dans les puits est à la base des détecteurs infrarouge modernes de puits quantiques.

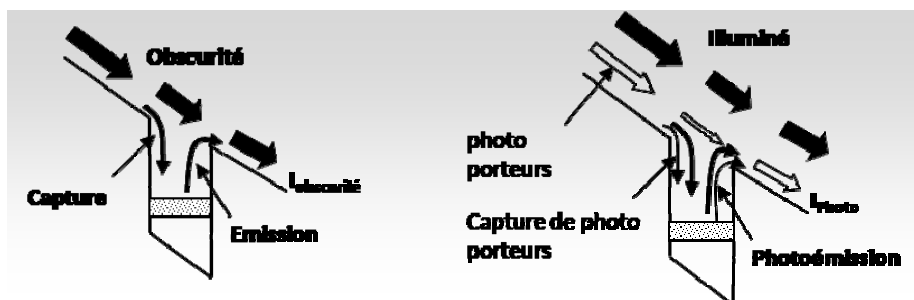


Figure (I.16): Principe de Détecteurs infrarouge à puits quantique

Les règles de sélections de la mécanique quantique permettent l'absorption du rayonnement électromagnétique quand la polarisation de lumière incidente est parallèle à la direction de croissance. Ceci provoque des difficultés en détectant une image bidimensionnelle, puisqu'il n'y a aucune absorption efficace de lumière dirigée perpendiculaire au plan des puits quantiques. Cependant, les géométries d'illumination employant des facettes de 45° (figure I.17) aussi bien que l'utilisation des réseaux de diffraction à la surface permettant de surmonter ce problème.

La prédiction et l'observation des transitions inter-subbandes dans des puits quantiques ont été rapportées par West et Eglash [42]. La première démonstration concrète des photodétecteurs infrarouges à puits de quantiques (QWIPs: Quantum Well Infrared Photodetector) a été réalisée par Levine *et al.*[43]. Depuis lors, d'énorme progrès a été accompli sur des considérations expérimentales et théoriques au sujet de QWIPs, qui peuvent être trouvés dans la littérature [44, 45, 46,47].

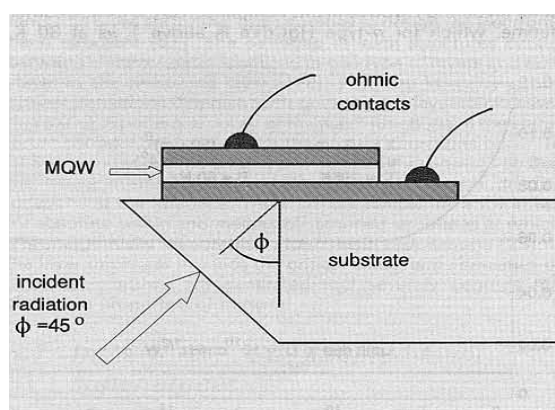


Figure (I.17): Structure technologique du QWIP [48]

I.5.11 Photodétecteurs à boîtes (points) quantiques QDIPs

Bien que les détecteurs infrarouges à puits quantiques aient été appliqués intensivement dans des applications commerciales et militaires, ils souffrent à basses températures de fonctionnement et quand l'incidence de rayonnement est non normale (l'absorption non-normale de lumière incidente). Afin de surmonter ces inconvénients, des alternatives basées sur les boîtes quantiques ont été développées.

En général, QDIPs(Quantum Dot Infrared Photodetector) sont semblables à QWIPs, sauf que les puits quantiques sont remplacés par les boîtes quantiques dans lesquels les électrons ont des niveaux discrets d'énergies créés par le confinement tridimensionnel [49] (figure I.18). Les boîtes quantiques utilisés dans la détection du rayonnement infrarouge sont généralement élaborés par un processus appelé Stranski-

Krastanov : quand l'épaisseur du film et la constante de maille excèdent une certaine épaisseur critique, la contrainte compressive dans le film est soulagée par la formation d'agrégats cohérent, appelés QDs (quantum dots) auto-assemblé.

En raison de ce processus d'auto-assemblage, les boîtes quantiques montrent une grande inhomogénéité dans la taille et dans l'alignement vertical. Quelques efforts sur l'ingénierie de taille et de forme peuvent être trouvés dans les références [50,51]. Il y a plusieurs systèmes de matériaux utilisés dans la réalisation de QDIP (figure I.19). Le plus largement étudié est les boîtes quantiques d'InAs sur le substrat de GaAs (c.-à-d. InAs/GaAs) [52, 53,54] (figure I.20). Un autre système matériel important est composé des boîtes quantiques de Ge sur substrat de silicium (Ge/Si) [55, 56,57].

Les dispositifs QDIP offre plusieurs avantages potentiels comprenant l'absorption normale de la lumière incidente, longue durée de vie des porteurs photo-excités, amélioration de la réponse globale, diminution du bruit de fond et possibilité de fonctionnement à hautes températures [4, 58, 59,60].

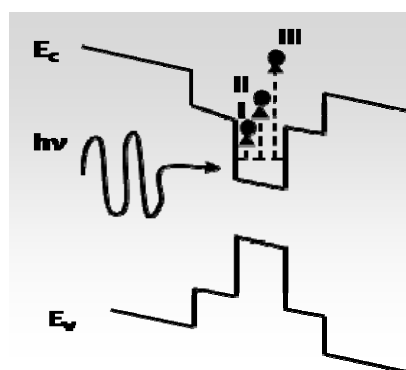


Figure (I.18): diagramme énergétique des points quantiques couplés à des puits : Transitions (I) bande à bande (II) bande-quasi-bande (III) bande à milieu continu d'énergie.

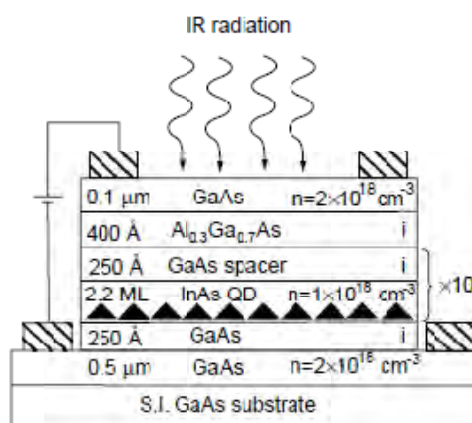


Figure (I.19): Structure technologique du QDIP [4]

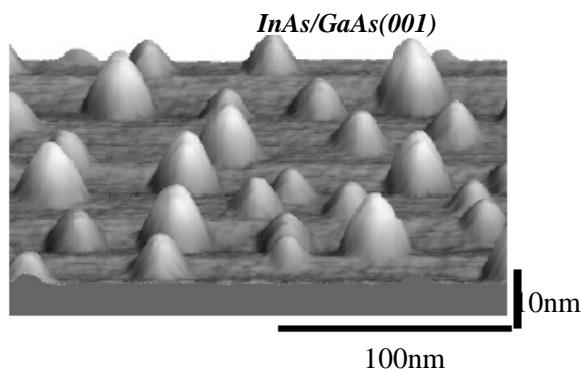


Figure (I.20): Image MEB des points quantiques d'InAs sur GaAs(001) [61]

I.6 Matériaux pour détecteurs IR

Soutenue par les avancées importantes des matériaux, les détecteurs IR de haute performance sont disponibles sur une large bande spectrale, la figure (I.21) présente la plage spectrale, et la température de fonctionnement de ses matériaux les plus utilisés dans les matrices IR à plans focaux IRFPA (InfraRed Focal Plane Array). Pour la région MWIR, l'InSb a été l'un des matériaux sensibles les plus utilisés. A la fin des années 80, les avancées de HgCdTe (qui a un gap variable en fonction de la composition de Hg) ont non seulement rendu une alternative pratique de l'InSb dans la région MWIR, mais ils ont offert un potentiel pour le fonctionnement à haute température et pour les applications photovoltaïques de l'infrarouge lointain LWIR. Auparavant, les photoconducteurs à Silicium extrinsèque refroidi à très basses températures, constituent le choix unique pour les imageurs de la bande LWIR.

Les techniques de croissance épitaxiale [62] comme l'épitaxie en phase liquide (LPE), la déposition chimique en vapeur organo-metallique (MOCVD) et l'épitaxie en jet moléculaire (MBE) ont été utilisées pour la fabrication des détecteurs avec des performances élevées en comparaison avec les précédentes approches des matériaux épais, tels que la recristallisation à l'état solide. Principalement, ces techniques produisent des matériaux très purs, couches minces avec des surfaces bien contrôlées, des structures avancées de composants (parfois novatoires) et des pastilles de grandes surfaces pour la production économique à bas coût.

L'épitaxie est la croissance des films semiconducteurs dont laquelle le substrat détermine la cristallinité et l'orientation des couches déposées. Si des films minces d'autres matériaux semi-conducteurs ont été épitaxiés depuis le substrat, elle est appelée hétéro-épitaxie. L'utilisation de ces techniques de croissance pour la fabrication des détecteurs infrarouges ont augmenté la qualité et la taille des matériaux et rendu possible l'existence de nouvelles hétéro-structures monolithiques [63]. Quelques techniques offrent aussi le contrôle précis in situ pour la formation des interfaces abruptes et les profils de dopage rendant possible le développement des photodiodes à hétérojonction et super-réseaux.

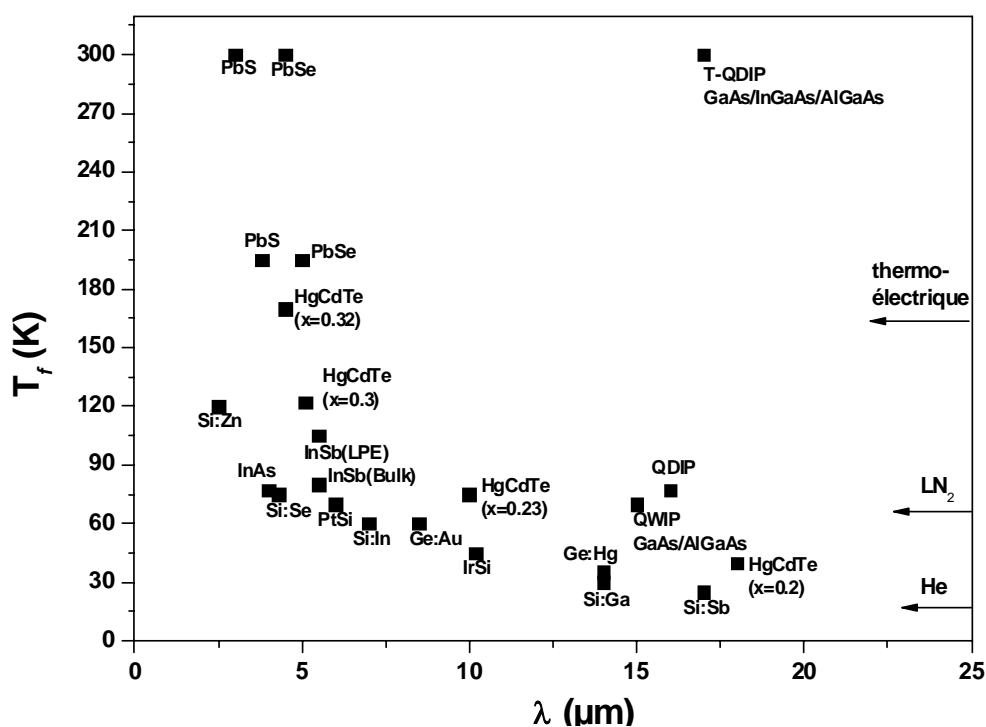


Figure (I.21): matériaux pour détecteurs infrarouges, longueurs d'ondes de coupure et températures nominales de fonctionnement des imageurs [23]

L'épitaxie en phase liquide est accomplie en apportant une solution liquide chauffée (comportant les constituants de films à déposer) en contact avec le substrat. La croissance réelle est faite en inclinant, en glissant ou en plongeant le substrat dans la fonte. L'épitaxie en phase liquide demande relativement un équipement et des procédures simples, ce qui la rend une technique de croissance assez peu coûteuse. Néanmoins, les gradients de température limitent leur capacité de fournir des couches de forte uniformité et de composition précisément contrôlés. En conséquence, elle n'est pas appropriée à la croissance des super-réseaux et d'autres structures spécialisés. Un autre problème de cette technique est que les températures de croissance exigées peuvent être très élevées, créant des problèmes en termes de vide, inclusions et mauvaises morphologies de surface.

Les méthodes d'épitaxie en phase vapeur ont le potentiel de fournir des films uniformes sur une grande surface et avec une grande capacité de production. Une des méthodes qui a été extensivement utilisée pour les matériaux IR est la déposition chimique en vapeur organométallique (MOCVD). Dans cette approche, un jet des éléments gazeux ou de composés sont portés dans le réacteur par un composé complexe métal-molécules organiques. Une fois dans le réacteur chaud, les composés

se dissocient et permettre aux éléments désirés de détecteur de se condenser sur le substrat.

L'épitaxie par jet moléculaire (EJM-MBE) est une méthode de croissance impliquant la réaction des espèces atomiques des faisceaux focalisés sur une surface d'un substrat cristalline porté à une température appropriée sous un ultra vide. L'environnement propre combiné avec le taux de croissance lent et la commande indépendante des différentes sources de faisceau, permet la fabrication précise des hétéro-structures et de profils de dopages. La capacité de contrôler l'épaisseur des couches et la franchise des interfaces, rend le développement des structures super-réseaux possible.

Les performances finales de détecteurs d'images matricielles IR dépendent de mêmes paramètres de matériaux exigés pour les détecteurs élémentaires discrets. Les propriétés électroniques des matériaux détecteurs sont dépendantes de la concentration de porteurs, de mobilité et de la durée de vie de porteurs. En outre, les performances du composant peuvent dépendre du dopage, niveaux d'impureté, défauts, et propriétés de surface. Évidemment, les grandes surfaces de pastilles ayant des couches détectrices épitaxiales doivent avoir les conditions adéquates d'uniformité et de morphologie de surface. En plus, les imageurs IR matricielles (IRFPA) conditionnent la faible dissipation d'énergie à l'interface entre le détecteur et le circuit de lecture, ceci implique souvent que le détecteur soit de meilleure qualité pour compenser les préamplificateurs de faible efficacité. Autres paramètres pour les matrices IR contiennent la cristallinité (joints de grains, jumelage...etc), propriétés mécaniques (dureté et fragilité comme dans le cas des boules d'In pour les liaisons hybrides), propriétés d'interface (comme il concerne l'hétéro épitaxie des IRFPA), reproductibilité, coût et passivation de surface. Cette dernière est recommandée non seulement pour des raisons de protection mécanique, mais pour éviter les changements chimiques et électriques de surface, qui peuvent causer des états de surface indésirables et une dégradation de performances. Dans certaines structures, la passivation joue le rôle du revêtement antireflet [23].

I.6.1 Semi-conducteurs de la famille IV

Les matériaux de cette famille, particulièrement, le Silicium et le Germanium, ont été exploités comme des photoconducteurs extrinsèque [64]. Néanmoins, ils demandent de très basses températures de fonctionnement. Le Si est préféré pour les

imageurs IR matricielles extrinsèques à cause de la compatibilité avec la technologie conventionnelle CMOS.

Quelques dopants possibles pour l'achèvement des longueurs de coupure spécifique sont montrés dans la figure (I.26) avec leurs températures de fonctionnement [65,66]. Notant que pour la bande LWIR, il n'y a pas un dopant connu offrant une coupure exactement à $12\mu\text{m}$. des issues techniques impliquant l'optimisation des performances de détecteurs concernant les paramètres matériels ont été discutées par Marsh [67], et les conceptions d'intégrations monolithiques pour les imageurs IRFPA à silicium extrinsèque ont été décrites [68,69]. La recherche sur les silicides a été avancée sans interruption durant les décennies précédentes, particulièrement sur les détecteurs PtSi à barrière Schottky. Autre recherches sur IrSi [70] et PtIrSi [71] ont été aussi mené dans un but d'étaler les longueurs d'ondes de coupure des imageurs IR vers la bande 8- $12\mu\text{m}$. Néanmoins, la fabrication de IrSi est plus difficile en comparaison avec d'autres silicides à raison que IrSi tend à réagir avec l'oxyde de silicium ce qui complique la production des composants à base de ce matériau [29].

Un autre matériau attractif pour les détecteurs IR, de cette famille, est $\alpha\text{-Sn}_x\text{Ge}_{1-x}$, [72,73], en raison que la combinaison de la phase semi métallique α de l'étain (structure diamant) avec le germanium donnera un matériau de très faible bande interdite. Plusieurs problèmes principaux ont préalablement empêché la préparation de cet alliage. Premièrement, le matériau $\alpha\text{-Sn}$ en forme épais n'est pas stable au-dessus de $13,2^\circ\text{C}$, car il passe par une transition de phase au $\beta\text{-Sn}$. ces problèmes peuvent être surmontés par la technique de croissance MBE, ainsi que de véritables efforts de recherches sont en cours pour accroître des alliages stable au-dessus de 100°C .

Récemment, le Carbone sous forme de nanotubes porte un intérêt particulier, du fait, de ses perspectives attrayantes pour le développement des photo-détecteurs infrarouges fonctionnant à l'ambiante [74,75], sans recours au techniques de refroidissement.

I.6.2 Semi-conducteurs de la famille III-V

Le premier matériau de la famille III-V utilisé pour la détection IR est l'antimoniure d'indium InSb caractérisé par une longueur d'onde de coupure au voisinage de $5,5\mu\text{m}$. L'InAs a été également employé, mais sa longueur d'onde de

coupure de 3,5 le limite à la bande de MWIR. Les travaux de développement et d'exploitation de l'InAs ont été abandonnés à cause des problèmes de croissance et de passivation. D'autre part, l'InSb a été fortement développé et utilisé comme un des plus sensible détecteurs IR de la bande MWIR [72]. Les détecteurs MIS à base d'InSb ont été typiquement employés dans la plage 77-90°K, mais d'autres résultats ont prouvé que les dispositifs élaborés par LPE peuvent se fonctionner au-dessus de 100°K. Des pastilles LPE d'InSb ont été développées aussi grandes que 2 pouces en diamètre avec une concentration minimum de porteur de charge de 310^{13}Cm^{-3} [73].

Par ailleurs, le développement des structures à super réseaux a fourni de nouvelles possibilités pour prolonger l'utilisation des matériaux III-V vers la région de LWIR. L'un de ces structures novatrices est le détecteur PC à multi puit quantique à base de GaAs /AlGaAs démontrant une bonne sensibilité avec une longueur d'onde de coupure dans la région LWIR à 77K [76]. Les limitations initiales de cette approche sont l'étroite bande spectrale exigée et la faible tendance de l'efficacité quantique. Une deuxième possibilité est la réalisation de super réseau comprimé (SLS Strained Layer Superlattice) à base d'InGaSb/InAs ou InAsSb/InSb [77]. L'alliage d'InAsSb pour $x=0.6$ a une bande interdite approximativement 0,14eV (correspond à une longueur d'onde supérieure à $8\mu\text{m}$) à 77K. Cette bande interdite plus étroite que celle d'InAs et InSb est dû à un décalage induit par contrainte dans ces matériaux. Cet effet peut être accentué en utilisant des couches minces alternatives dans une structure périodique d'un super-réseau. Finalement, des dispositifs pourraient être fabriqué au delà et en dehors de $12\mu\text{m}$. Actuellement, des tests des imageurs à base de SLS PV ont été réalisés, et des longueurs d'onde de coupure de $7\mu\text{m}$ ont été obtenu avec des valeurs de D inférieure seulement avec un ordre de grandeur en comparaison avec les dispositifs HgCdTe. Une troisième possibilité qui emploie également des matériaux InSb ou InAs est les super-réseaux NIPI qui peuvent être élaborées par MBE ou MOCVD [78].

Une quatrième possibilité offerte par le matériau InAs est l'exploitation des ternaires InGaAs/GaAs et quaternaire en forme classique ou à puit quantique pour la fabrication des photo-détecteurs IR fonctionnant relativement à haute température dans la plage 0,8-2,5 μm destinée à la télécommunication optique.

I.6.3 Semi-conducteurs de la famille II-IV

Le matériau infrarouge le plus intensivement étudié est le système d'alliage $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ [79-80, 81, 82,83], qui est un cristal pseudo binaire de HgTe et CdTe où x représente la fraction molaire de CdTe. Ce système d'alliage porte un extrême intérêt parce que l'énergie de la bande interdite est contrôlable par la fraction molaire x . En combinant le matériau CdTe avec relativement une large bande interdite ($E_g=1,6\text{eV}$) et le HgTe à gap nul, l'énergie de la bande interdite du matériau résultant peut être taillé en contrôlant la composition x dans l'intervalle 0 à 1. Les alliages résultants ont des structures de bande bien définies qui changent continûment avec la composition. Évidemment, ceci rend l'HgCdTe un matériau très souple pour la technologie de détecteur infrarouge. Autre alliages II-IV pseudo binaires ont été étudiés, en y comprenant HgZnTe, et CdZnTe, le dernier avait également un intérêt particulier comme substrat pour HgCdTe, présentant, ainsi, un meilleur accord de paramètres de maille en comparaison avec les substrats de CdTe généralement utilisés.

Malgré les possibilités intéressantes offertes avec d'autres matériaux à base de Hg[84,85], l'HgCdTe continuera à offrir des performances avantageuses avec les rendements les plus élevés.

Avant le début de développement de HgCdTe dans la fin des années 1950 [86], l'unique matériau disponible, convenable à la bande LWIR est le germanium (Ge) extrinsèque dopé avec le mercure(Hg) Ge : Hg, qui a plusieurs limitations. Depuis lors, le besoin d'un matériau intrinsèque pour LWIR avec une température de fonctionnement plus élevée a concentré le développement presque entièrement sur HgCdTe. Bien que des structures à super-réseaux (en utilisant III-V, et HgCdTe) [87] ont suscité un grand intérêt pour les fortes détectivités D^* et températures de fonctionnement respectivement, HgCdTe continuera à jouer son rôle avec succès d'être un matériau infrarouge incontournable.

Les avantages spécifiques de L'HgCdTe contient : la faible concentration des porteurs de charge ; la longue durée de vie des porteurs minoritaires ; forte mobilité ; et bonne aptitude pour le contrôle de la croissance epitaxiale ainsi que ces propriété de surface. En plus, l'MCT(HgCdTe) est connu par leur faible constant diélectrique et le changement extrêmement petit de la constante de maille en fonctionnement de la composition (valeurs de x). Une fois utilisées dans IRFPAs, les conditions de grande surface de puce (pastille) (3 inch ou plus grande pour le CMOS), la bonne uniformité,

et la forte reproductibilité des processus, rendent ce matériau le plus demandé. Les techniques de croissance des couches épaisses ont été limitées par les variations radiales et axiales de composition, c'est pour cette raison que dans les décennies précédentes un grand nombre des travaux sur les détecteurs HgCdTe ont été focalisé sur la croissance épitaxiale [88, 89]. Les structures épitaxiales exigent seulement des couches HgCdTe de l'ordre de 5-20 μm .

I.6.4 Semiconducteurs de la famille IV-VI

Les composés PbS, PbSe et PbTe ont une structure cristalline de sel de roche et une bande d'énergie interdite directe avec des longueurs d'onde de coupures à l'ambiante de 3,3, 4,8, et 4,1 respectivement. Ces détecteurs étaient les premiers employés dans les systèmes infrarouges d'éléments simples dans les années 50. Vers le début des années soixante les matériaux ternaires de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ et $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ commencèrent à développer [90], ces composés ont l'avantage d'avoir des bandes interdites variables en fonction de la valeur de x , semblable à l'HgCdTe discutés précédemment. Une propriété commune de ces détecteurs est que leurs constantes diélectriques sont très élevées, s'étendant de 170 pour PbS à plus de 400 pour PbTe. Pour la conception des détecteurs matriciels où le stockage de charge aura lieu dans la structure du détecteur-pixel, ceci pourrait être avantageux. Pour les imageurs (IRFPA – Infrared Facal Plane Array : rangée de détecteur infrarouge à plan focaux) à balayage mécanique, une constante diélectrique élevée peut être un détriment grave parce qu'il limite la réponse à haute fréquence et occasionne des difficultés d'amplification. Un autre facteur limiteur est le grand coefficient de dilatation thermique qui diffère fortement avec celui de silicium, le rendant inconvenable pour les structures de FPA conventionnelles. Malgré ces limitations, les sels de plomb sont en particulier des matériaux faciles à fabriquer, que ce soit, par l'évaporation sous vide ou par la déposition en bain chimique. Des structures très sophistiquées de dispositif à base de PbSnTe et PbSnSe ont été démontrées avec une excellente uniformité et stabilité de matériau [91]. De plus, la passivation des surfaces de sels de plomb semble être bien maîtrisée.

I.7 Etat de l'art des détecteurs infrarouges à sels de plombs

Pendant la période des années 60 jusqu'aux années 70, les détecteurs à base d'alliage HgCdTe étaient en concurrence sérieuse avec ceux d'alliage d'IV- VI (principalement PbSnTe) pour le développement des photodiodes [90,92], en raison

des problèmes de production et de stockage. L'alliage PbSnTe semble plus stable et plus facile à préparer. Le développement des photodiodes de sels de plomb (PbSnTe) a été abandonné parce que les chalcogénures ont souffert de deux inconvénients majeur. Le premier était la constante diélectrique élevée, qui a eu comme conséquence une capacité élevée de diode, et donc, une réponse en fréquence limitée. Pour des systèmes de vision à balayage mécanique en développement à cette époque, c'était une limitation sérieuse. Cependant, pour des systèmes de vision moderne employant des rangées bidimensionnelles de détecteurs, ce ne serait pas forcément une limitation significative. Le deuxième inconvénient aux composés IV- IV est leur coefficient d'expansion thermique très élevé [91]. Ceci a limité leur applicabilité dans des configurations hybrides avec les multiplexeurs de Silicium. Aujourd'hui, il est possible d'accroître ces matériaux sur des substrats alternatifs tels que le Silicium.

D'ailleurs, en ce qui concerne la facilité de fabrication, d'homogénéité et des coûts, les rangées IV- IV photovoltaïques sur substrats de silicium offre des avantages substantiels en comparaison avec HgCdTe. Les niveaux maximums de dopage atteignable dû au début de transition tunnel pour IV- IV, sont supérieurs avec plus d'un ordre de grandeur en comparaison avec les photodiodes de HgCdTe [93].

Pour surmonter les problèmes de dissipation thermiques, entre le substrat de lecture en silicium et le détecteur de sel de plomb, dans les grandes rangées bidimensionnels, Zogg et *all* [94-103] ont employé un empilement épitaxiale CaF_2 - BaF_2 comme couche tampon ou d'amortissement d'épaisseur $\approx 200\text{nm}$. Cependant, en raison de la stabilité limitée de BaF_2 (BaF_2 est soluble dans l'eau), les techniques standard de traitement pour la réalisation de détecteur ont montré qu'ils sont encombrantes. Par conséquent, seulement, la croissance à environ 750C° par la technique MBE a été utilisée pour la réalisation des couches épitaxiales très mince d'environ 5nm de CaF_2 , utilisé comme couche tampon.

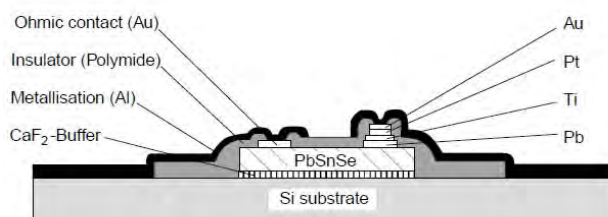


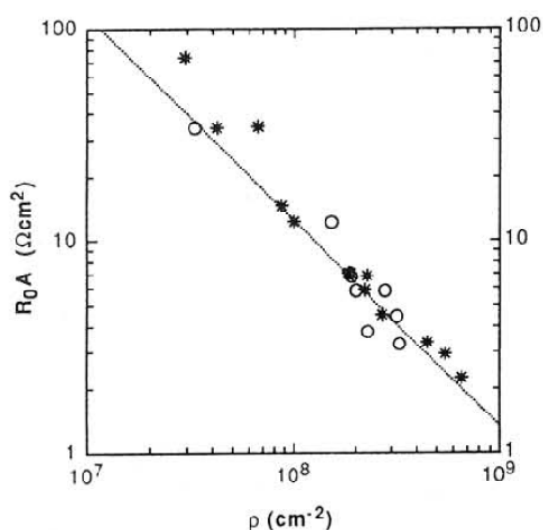
Figure (I.22): Détecteur infrarouge photovoltaïque à base de PbSnSe [104]

La Figure (I.22) montre une coupe schématique d'un dispositif. Des photodiodes sont fabriquées avec des contacts métal/semiconductor ou des jonctions PN. Pour les senseurs à métal/semiconductor, le Pb s'est avéré être un bon matériau de blocage (contact Schottky). Dans le cas des détecteurs de jonction PN, la couche de type p est fortement dopée en Bi en formant une zone n^+ , et des structures MESAS sont gravés [101]. La jonction PN fonctionne bien avec des tellurures, alors que les selenides montrent une diffusion trop élevée afin d'obtenir des dispositifs fiables. Pour les deux types de jonctions, les performances sont limitées par les densités de dislocation [104,105].

Les produits R_0A à basses températures variaient linéairement avec la densité inverse de dislocations (Figure I.23) [104, 105,106]. La concentration optimale des porteurs est inférieure à 310^{17} cm^{-3} . Les surfaces actives sont de 30-70 μm de diamètre. L'illumination est en arrière à travers le substrat de silicium transparent en infrarouge.

La Figure (I.24) montre le produit de R_0A à 77K en fonction de la longueur d'onde de coupure pour différentes photodiodes de sel de plomb sur silicium avec des couches de $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$ et CaF_2 empilé d'amortissement (tampon).

La première tentative de réalisation des rangées quasi-monolithiques de détecteur à sel de plomb a été décrite par Barrett, Jhabvala, et Maldari, qui ont élaboré avec une intégration directe des détecteurs photoconducteurs de PbS sur des transistors MOS à base de Silicium [107,108] (figure I.25).



Figure(I.23): Le produit R_0A en fonction de la densité de dislocation pour différentes photodiodes infrarouges à $\text{Pb-Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ sur substrat Si. [104, 105,106].

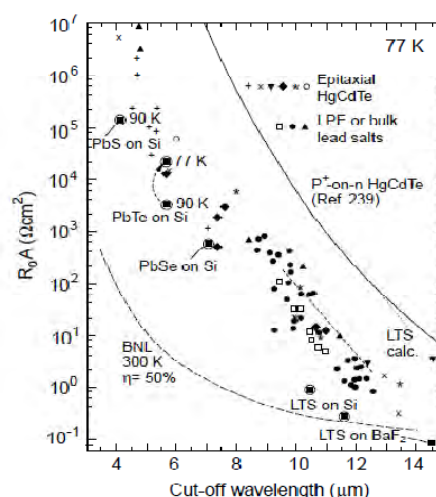


Figure (I.24): Les points expérimentaux du produit R_0A à 77K en fonction de la longueur d'onde de coupure pour les photodiodes de sel de plomb en comparaison avec HgCdTe [99,109]

Le groupe de recherche à l'institut fédéral suisse de technologie a fabriqué des senseurs monolithiques à base de photodiode à sels de plomb avec 2×128 Pixel et une longueur d'onde de coupure s'étend de 3 à 12 μm , qui ont été employés dans les caméras thermique à balayage mécanique unidimensionnel [99,105].

En outre, la première réalisation des matrices monolithique bidimensionnel à plans focaux 2-D PbTe FPA (focal plan arrays) (96×128) sur un substrat de silicium contenant l'électronique d'adressage active a été démontrée au début de 21^{ème} siècle [102,103] (figure I.26).

Beaucoup d'amélioration est encore possible en améliorant la qualité du matériau et la technique de fabrication de dispositif.

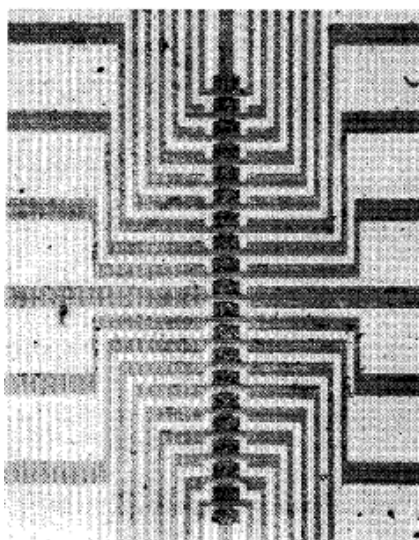


Figure (I.25): Matrice linéaire de 20 éléments de $25 \times 25 \mu\text{m}$ des détecteurs PbS [108].

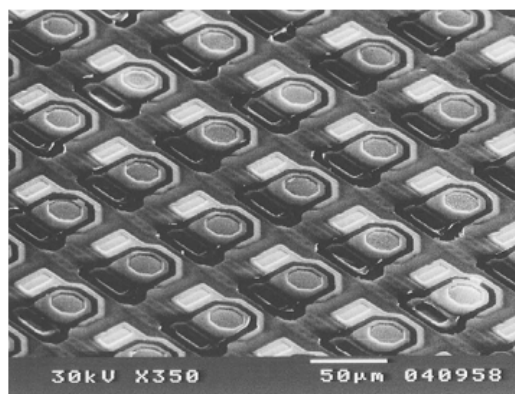


Figure (I.26): Une partie d'un imageur infrarouge bidimensionnelle de 96×128 PbTe-sur Si complètement monolithique pour la bande MWIR avec l'électronique d'adressage dans le substrat de Si. (Taille de Pixel $75 \mu\text{m}$) [8,110].

L'utilisation des structures à cavité résonantes (Figure I.27) [111, 112,113], permettent d'augmenter d'avantage les rendements quantiques, la sensibilité et la sélectivité spectrale de ces détecteurs.

La longueur d'onde de coupure correspondante est légèrement plus grande qu'à λ_0 (figure I.28). Ceci assure la sensibilité la plus élevée à la plus haute température de fonctionnement possible, et par suite, les modes d'ordre inférieurs (avec des longueurs d'onde plus élevées) ne sont pas détectés. Le miroir supérieur est le matériau Pb. Pb forme des contacts de blocage (Schottky) avec les matériaux IV-VI, ayant pour résultat un détecteur IR photovoltaïque.

La figure (I.29) représente une image thermique obtenue avec un senseur linéaire de 128 pixels de PbSnSe/Si fonctionnant à 80°K.

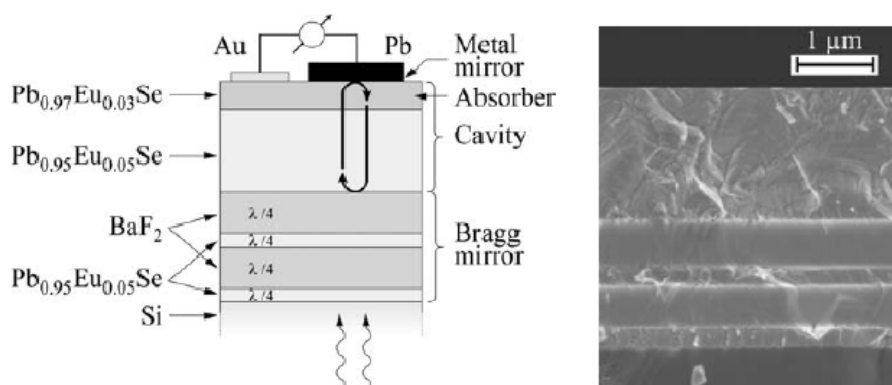


Figure (I.27): Représentation schématique des photo-détecteurs infrarouges à cavité résonante à base de sels de plomb et leur image correspondante de MEB[111].

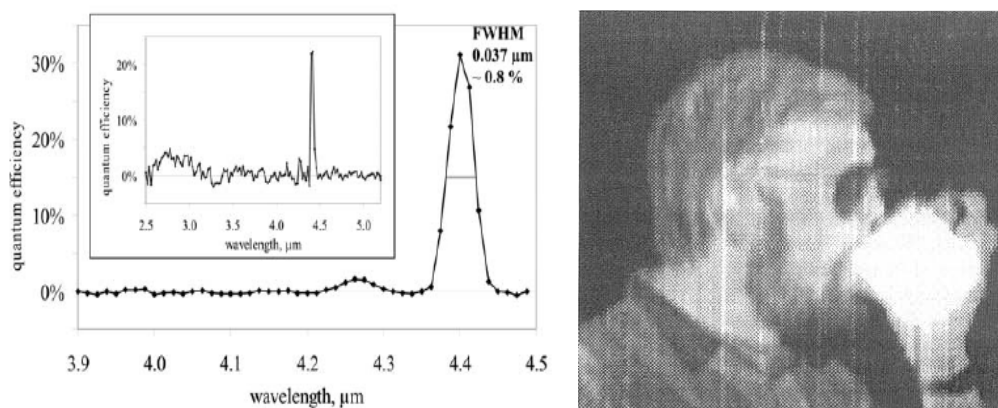


Figure (I.28): Réponse spectrale de $Pb_{0.965}Eu_{0.035}Se$ RCED. Le pic de résonance à 4,4μm ait une largeur à mi-hauteur FWHM inférieure à 0,8% tandis que l'efficacité quantique est supérieure à 30%(sans couche antireflet)[111]

Figure (I.29): image thermique obtenue avec un senseur d'image linéaire de 128 éléments de $Pb_{1-x}Sn_xSe$ -sur Si ayant une longueur d'onde de coupure de 10μm opérant à 80°K[105].

I.8 Conclusion

Après avoir rappelé des généralités, des définitions et des mécanismes concernant la détection infrarouge, nous avons présenté dans ce chapitre les différents matériaux utilisés pour la détection et l'imagerie infrarouges. Ceux-ci, malgré de bonnes performances, semblent modérés pour satisfaire le cahier des charges défini pour la prochaine génération de caméras, surtout en ce qui concerne le fonctionnement non refroidi des photodétecteurs. Ainsi, nous assistons à la réémergence de la filière de sels de plomb pour la photodétection dans le proche, le moyen et le lointain infrarouge. Cette filière possède théoriquement tous les atouts pour devenir un acteur majeur de l'imagerie infrarouge. Les principaux avantages concernent la flexibilité du système permettant une détection multi spectrale, le fonctionnement à haute température, le développement monolithique sur Silicium et la facilité de croissance à bas cout.

I.9 Référence:

- 1- W. Smith, Effect of light on selenium during the passage of an electric current. Selected papers on Photoconductivity, vol. MS 56 (SPIE Optical Engineering Press) p. 3. Reprinted with permission from Nature 7(173), 303 (1873);
- 2- A. Rogalski, "optical detectors for focal plane arrays", Opto-Electronics Review 12(2), 221–245 (2004);
- 3- E. Rosencher, B. Vinter, Optoélectronique, ed, Masson(1998);
- 4- A. Rogalski, Infrared detectors: status and trends, Progress in Quantum Electronics. 27, 59–210 (2003);
- 5- J. Piotrowski and A. Rogalski, "High-operating-temperature infrared photodetectors", edit SPIE Press (2007);
- 6- P.W. Kruse, L.D. McGlauchlin, and R.B. McQuistan, Elements of Infrared Technology, Wiley, New York, (1962);
- 7- P.W. Kruse, "The photon detection process", in Optical and Infrared Detectors, pp. 5–69, edited by R.J. Keyes, Springer-Verlag, Berlin, (1977);
- 8- D.H. Seib and L.W. Aukerman, "Photodetectors for the 0.1 to 1.0 μm spectral region", in Advances in Electronics and Electron Physics", Vol. 34, pp. 95–221, edited by L. Morton, Academic Press, New York, (1973);
- 9- J.I. Pankove, "Optical progresses in semiconductors", Dover Books in science and mathematics(1971);
- 10- A. Moliton, "Applied Electromagnetism and Materials", Springer Science+Business Media (2007);
- 11- M.D. Petroff and M.G. Stapelbroek, "Blocked impurity band detectors", U.S. Patent No. 4,568,960(1986);
- 12- F. Szmulowicz and F.L. Madarsz, "Blocked impurity band detectors-an analytical model: figures of merit", J. Appl. Phys, 62(6), 2533-2540(1987);
- 13- Benjamin L.C, "GaAs Blocked-Impurity-Band Detectors for Far-Infrared Astronomy", PhD thesis, University of California, Berkeley (2004);
- 14- S.M. Sze, "Physics of semiconductor devices", New York: Wiley (1981);
- 15- J.P. Rosebeck, R.E. Starr, S.L. Price and K.J. Riley, "Background and temperature dependent current-voltage characteristics of HgCdTe photodiodes", J. Appl. Phys. vol 53, pp 6430-6440(1982);

- 16- A. Rogalski, "Analysis of the R0A product in n+-p HgCdTe photodiodes", infrared physics, vol, 28,139-153(1988);
- 17- R. H.Kingston, "Detection of optical and infrared radiation," New York: Springer, vol 10 (1978);
- 18- E.L.Derniak and D.G.Crowe, "Optical radiation detectors," New York: Wiley, 1984;
- 19- T.G.M.Kleinpenning, "1/f noise in n-p junction diodes", J. Vac, Sci, technol, vol A3,176-182 (1985);
- 20- A.van der Zeil, "Flicker noise in electronics devices", in Advanced in Electronics and Electron Physics,L.Marton and C.Marton,Eds, New York: Academic, ,vol 49, 225-297 (1979);
- 21- S.P.Tobin, S.Iwasa, and T.Tredwell,"1/f noise in HgCdTe photodiodes", IEEE Trans. Electron Devices,vol ED-27,43-48 (1980);
- 22- H.K.Chung, M.A.Rosenberg, and P.H.Zemmerman,"origin of 1/f noise observed in HgCdTe variables area photodiodes", J. Vac, Sci, technol, vol A3, 189-191 (1985);
- 23- D.A.Scribner, M.R.Kruer and J.M.Killiany,"Infrared focal plane array technology", IEEE, vol 79(1), 66-85(1991);
- 24- W. Zissis, "The infrared Handbook",Eds IRIA series in Infrared and Electro-Optics (1993).
- 25- A. Rogalski, "Infrared photon detectors", SPIE PRESS (1995);
- 26- Y.Nemirovsky and I.Bloom,"Admittance measurement of metal-insulator-semiconductor devices in p-type HgCdTe", J. Vac, Sci, technol, A, vol 6, 2710-2715 (1988);
- 27- P.Blood and J.W.Orton,"the characterization of semiconductors", Rep, Prog, Phys, vol.41, 157-257 (1978);
- 28- M.A.Kinch, R.A.Chapman, A.Simmons, D.D.Buss and S.R.Borrello, "HgCdTe charge coupled devices technology", Infrared physics,vol.20,1-20 (1980);
- 29- F.D.Shepherd, "Silicides infrared staring sensors," Soc. photo-Opt. Instrum. Eng, vol. 930, 2-10 (1988);
- 30- J.M.Mooney and J.Silverman, "the theory of hot-electron photoemission in schottky-barrier IR detectors",IEEE Trans.Electron.Devices,vol.ED-32 (1985);

- 31- W.F.Kosnocky, F.V.Shallcross, T.S.Villani, and J.V.Groppe, "160x244, element PtSi Schottky-barrier IR-CCD image sensor", IEEE Trans. Electron. Devices, vol. ED-32, 1564-1573 (1985);
- 32- F. D. Shephard, V. E. Vickers, and A. C. Yang, U.S. Patent 3,603,847 (1971);
- 33- T. L. Lin and J. Maserjian, Appl. Phys. Lett. 57, 1422 (1990);
- 34- Bulent Aslan, "physics and technology of the infrared detection systems based on heterojunctions", PHD thesis, Middle East Technical University, Turkey;
- 35- S. Tohyama, N. Teranishi, K. Konuma, M. Nishimura, K. Arai, and E. Oda, IEEE Trans. Electron Dev. 38, 1136 (1991);
- 36- S. Tohyama, A. Tanabe, and N. Teranishi, IEEE Trans. on Elec. Dev, 41, 1535 (1994);
- 37- A. G. U. Perera, H. X. Yuan and M. H. Francombe, J. Appl. Phys. 77, 915 (1995);
- 38- A. G. U. Perera in: A.G.U. Perera and H.C. Liu (eds), Semiconductor Optical and Electro-Optical Devices, Handbook of Thin Film Devices 2, Academic Press, pp. 135-170 (Chapter 5)(2000);
- 39- T. Ando, A. B. Fowler, and F. Stern, Rev. Mod. Phys. 54, 437 (1982);
- 40- L. Esaki and H. Sakaki, IBM Tech. Discl. Bull. 20, 2456 (1977);
- 41- J. S. Smith, L. C. Chiu, S. Margalit, A. Yariv, and A. Y. Cho, J. Vac.Sci.Technol. B 1, 376 (1983);
- 42- L. C. West and S. J. Eglash, Appl. Phys. Lett. 46, 1156 (1985);
- 43- B. F. Levine, K. K. Choi, C. G. Bethea, J. Walker, and R. J. Malik, Appl. Phys. Lett. 50, 1092 (1987);
- 44- H. C. Liu and F. Capasso (eds), Intersubband Transitions in Quantum wells: Physics and Device Applications I, Semiconductor and Semimetals 62, Academic Press(2000);
- 45- B.R.Nag, physics of quantum well devices, Kluwer Academic Publishers(2000);
- 46- B. F. Levine, J. Appl. Phys. 74, R1 (1993);
- 47- J. L. Pan and C. G. Fonstad, Mat. Sci. and Eng. 28, 65 (2000);
- 48- F.F.Sizov and A. Rogalski, "quantum well infrared optoelectronic devices", Opto-Electronics Review, 3-9(1993);
- 49- L. Jacak, P. Hawrylak and A. Wojs, Quantum Dots, Springer-Verlag,(1998);
- 50- S. Fafard, Z. R. Wasilewski, C. N. Allen, D. Picard, P. G. Piva, and J. P. McCaffrey, Superlattices and Microstructures 25, 87 (1999);

- 51- S. Fafard, H.C. Liu, Z. R. Wasilewski, J. P. McCaffrey, M. Spanner, S. Raymond, C. N. Allen, K. Hinzer, J.Lapointe, C. Struby, M. Gao, P. Hawrylak, C. Gould, A. Sachrajda, and P. Zawadzki, Proc. SPIE 4078, 100(2000);
- 52- H. C. Liu, M. Gao, J. McCaffrey, Z. R. Wasilewski and S. Fafard, Appl. Phys. Lett. 78, 79 (2001);
- 53- J. Phillips, K. Kamath and P. Bhattacharya, Appl. Phys. Lett. 72, 2020 (1998);
- 54- D. Pan, E. Towe and S. Kennerly, Appl. Phys. Lett. 73, 1937 (1998);
- 55- C. Miesner, O. Rothig, K. Brunner, and G. Abstreiter, Physica E 7, 146(2000);
- 56- C. Miesner, K. Brunner, and G. Abstreiter, Inf. Phys. & Techn. 42, 461 (2001);
- 57- S. Tong, J. L. Liu, J. Wan and L. L. Wang, Appl. Phys. Lett. 80, 1189 (2002);
- 58- Michael C Lenz II” Characterization of Spectral Response of a Quantum Dots-in-a-Well Infrared Focal Plane Array”, Master thesis, University of New Mexico(2005);
- 59- P. Bhattacharya, Xiaohua Su, G. Ariyawansa, and A. G. U. Perera,” High-Temperature Tunneling Quantum-Dot Intersublevel Detectors for Mid-Infrared to Terahertz Frequencies”, IEEE,vol 95,N°9,1828-1837(2007);
- 60- A.G.U. Perera, et al, “Room temperature nano- and microstructure photon detectors”, Microelectron. J (2008), doi:10.1016/j.mejo.2008.06.019;
- 61- Joe.C.Campbell and all, "Fun with photodetectors", University of Verginia;
- 62- A.Lopez-Otero,”Growth of some important narrow gap semiconductors”, In Proc. Fourth Int. Conf. on Physics of Narrow Gap Semiconductors. New York: Springer, pp.17-29 (1982);
- 63- M.A.Herman and M.Pessa,”Hg_{1-x}Cd_xTe/ Hg_{1-y}Cd_yTe (0 ≤ x,y ≤1) heterostructures: Properties, epitaxy, and applications”,J.Appl.Phys.,vol57,2671-2694 (1985);
- 64- R.B.Emmons, S.R.Hawkins, and K.F.Cuff, ”infrared detectors: an overview”, Opt. Eng, vol 14,21-30 (1975);
- 65- N.Sclar, ”extrinsic silicon detectors for 3-5,8-12μm”, infrared physics,vol16,435-448 (1976);
- 66- N.Sclar, ”Temperature limitations for IR extrinsic and intrinsic photodetectors”, IEEE Trans.Electron devices, vol ED-27,109-118 (1980);

- 67- O.J.March, R.Baron,J.P.Baukus,M.H.Young, and G.D.Robertson, "Extrinsic silicon focal plane arrays-influences of materials properties", Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng, Vol 285,136-142 (1981);
- 68- D.K.Schroder, "Extrinsic silicon monolithic focal plane arrays", in Proc. IEDM Conf, 548-551 (1979);
- 69- R.D.Nelson, "Infrared charge transfer devices-the silicon approach", Opt. Eng, vol 16,275-283 (1977);
- 70- B.Y.Tsaur,M.J.McNutt,R.A.Bredthauer, and R.B.Mattson,"128x128-element IrSi Schottky-barrier focal plane arrays for long wavelength infrared imaging", IEEE. Electron devices, vol 10,361-363 (1989);
- 71- B.Y.Tsaur,M.M.Weeks, and P.W.Pellegrini,"Pr-Ir Silicide Schottky-barrier IR detectors", IEEE. Electron devices. Lett, vol 9,100-102 (1988);
- 72- P.W.Kruse,"Indium Antimonide photoconductive and photo-electromagnetic detectors", Semiconductors and Semimetals, vol 5, p 15 (1970);
- 73- S.R.Jost, V.F.Meikleham and T.H.Myers,"InSb: a key material for IR detector applications", in Mat.Res.Soc.Proc, Vol.90, 429-435 (1987);
- 74- H Chen, N Xi, L. Chen, and King W C. Lai," Carbon Nanotube Based Multi-spectrum Infrared Detector Array",IEEE, Transducers'11,2566-2569 (2011);
- 75- K. W. C. Lai, N.Xi, C. K. M. Fung and H. Chen," Optical Response Time for Carbon Nanotube Based Infrared Detectors", 9th IEEE Conference on Nanotechnology, IEEE NANO Organizers,144-147 (2009);
- 76- B.F.Levine, C.G.Bethea,G.Hasmain,J.Walker, and R.J.Malik,"GaAs/AlGaAs quantum well long wavelength infrared (LWIR) detector with a detectivity comparable to HgCdTe", Electron Lett, vol.24,747-749 (1988);
- 77- C.G.Osbourn,L.R.Biefeld,T.E.Zipperian,I.J.Fritz,and B.L.Doyle,"III-V Strained layer superlattices for long wavelength detector applications: recent progress", J.Vac.Sci.Technol,vol. A 5 ,3150-3152 (1987);
- 78- J.Maserjian,F.J.Grunthaner, and C.T.Elliott," LWIR detector arrays based on nipi superlattices", Infrared physics, vol.30,27-32 (1990);
- 79- R.Dornhaus,and G.Nimty,"the properties and applications of the Hg_{1-x}Cd_xTe alloys systems", in narrow gap semiconductors,Berlin,Germany:Springer-Verlag,119-286 (1983);
- 80- J.Brice and P.Capper(Eds),"properties of mercury cadmium telluride", London,UK: INSPEC(the Inst.of Elect.Eng) (1987);

- 81- R.K.Williardson and A.C.Beer(Eds),” Mercury Cadmium Telluride”, in Semiconductors and semimetals. New York: Academic, vol.18 (1981);
- 82- J.R. Waterman and R.R Ruth,” Proceedings of 1992 U.S workshop on the physics and chemistry of mercury cadmium telluride and other IR materials”, reprint of Volume 22, No. 8 of the Journal of Electronic Material, Published for the American Vacuum Society by Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA (1993);
- 83- A. Rogalski," Hg-based alternatives to MCT", Infrared detectors and emitters:Materials and devices,Electronic material serie, 8,377(2001);
- 84- A. Rogalski," New ternary alloys systems for infrared detectors",eds SPIE, Washington(1994);
- 85- J.R. Waterman ” Proceedings of 1993 U.S workshop on the physics and chemistry of mercury cadmium telluride and other IR materials”, reprint of Volume 24, No. 5 of the Journal of Electronic Material, Published for the American Vacuum Society by Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA (1995);
- 86- W. D. Lawson, S. Nielsen, E. H. Putley, and A. S. Young, “Preparation and properties of HgTe and Mixed Crystals HgTe-CdTe,” J.Phys. Chem. Solids 9, 325–329 (1959);
- 87- T.C.McGill,G.Y.Wu and S.R.Helzler,”Superlattices: progress and prospects”, J.Vac.Sci.Technol,A, vol. 4 ,2091-2095 (1986);
- 88- J.D.Murphy,”Infrared detectors materials research- A view point”, Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng, Vol 659, 2-9 (1986);
- 89- R.A.Reynolds,”II-V compounds: 30 years of history”, J.Vac.Sci.Technol, A, vol. 7, 269-270 (1989);
- 90- I.Melnagailis and T.C.Harman,”Single-cristal lead-tin chalcogenides”, Semiconductors and semimetals, vol.5, 111-172 (1970);
- 91- J.T.Longo, D.T.Cheung, A.M.Andrews, C.C.Wang and J.M.Tracy”, Infrared focal planes in intrinsic semiconductors”, IEEE Trans. Electron Devices, Vol.ED-25,213-232 (1978);
- 92- T.C. Harman, J. Melngailis, Narrow gap semiconductors, in: R. Wolfe (Ed.), Applied Solid State Science, Vol. 4, Academic Press, New York, pp. 1–94 (1974);
- 93- A. Rogalski, W. Larkowski, “Comparison of photodiodes for the 3–5.5mm and 8–14mm spectral regions”, Electron Technology 18 (3/4), 55–69 (1985);

- 94- H. Zogg, S. Blunier, T. Hoshino, C. Maissen, J. Masek, A.N. Tiwari, "Infrared sensor arrays with 3–12mm cutoff wavelengths in heteroepitaxial narrow-gap semiconductors on silicon substrates", *IEEE Transactions on Electronic Devices* 38, 1110–1117 (1991);
- 95- T. Hoshino, C. Maissen, H. Zogg, J. Masek, S. Blunier, A.N. Tiwari, S. Teodoropol, W.J. Bober, "Monolithic PbSnSe infrared sensor arrays on Si prepared by low-temperature process", *Infrared Physics* 32, 169–175 (1991);
- 96- J. Masek, T. Hoshino, C. Maissen, H. Zogg, S. Blunier, J. Vermeiren, C. Claeys, "Monolithic lead-chalcogenide IR-arrays on silicon: fabrication and use in thermal imaging applications", *Proceedings of SPIE* 1735, 54–61 (1993);
- 97- H. Zogg, A. Fach, C. Maissen, J. Masek, S. Blunier, "Photovoltaic lead-chalcogenide on silicon infrared sensor arrays", *Optical Engineering* 33, 1440–1449 (1994);
- 98- H. Zogg, A. Fach, J. John, J. Masek, P. Muller, C. Paglino, S. Blunier, "Photovoltaic IV–VI on Si infrared sensor arrays for thermal imaging", *Optical Engineering* 34, 1964 (1995);
- 99- H. Zogg, A. Fach, J. John, J. Masek, P. Muller, C. Paglino, "Pb_{1-x}Sn_xSe-on-Si LWIR thermal imaging system", *Proceedings of SPIE* 2552, 404–410 (1995);
- 100- H. Zogg, A. Fach, J. John, P. Muller, C. Paglino, A.N. Tiwari, "PbSnSe-on-Si: material and IR-device properties", *Proceedings of SPIE* 3182, 26–29 (1997);
- 101- J. John, H. Zogg, "Infrared p–n-junction diodes in epitaxial narrow gap PbTe layers on Si substrates", *Applied Physics Letters* 85, 3364–3366 (1999);
- 102- K. Alchalabi, D. Zimin, H. Zogg, W. Buttler, "Monolithic heteroepitaxial PbTe-on-Si infrared focal plane array with 96x128 pixels", *IEEE Electron Device Letters* 22, 110–112 (2001);
- 103- K. Alchalabi, D. Zimin, H. Zogg, W. Buttler, "Heteroepitaxial 96x128 lead chalcogenide on silicon infrared focal plane array for thermal imaging", *Proceedings of SPIE* 4369, 405–411 (2001);
- 104- A. Fach, J. John, P. Muller, C. Paglino and H. Zogg, "Material Properties of Pb_{1-x}Sn_xSe Epilayers on Si and Their Correlation with the Performance of Infrared Photodetectors", *J. Electronic Mat.* 26, 873 (1997);
- 105- Hans Zogg, Karim' Alchalabi and Dmitri Zimin, "Lead Chalcogenide on Silicon Infrared Focal Plane Arrays for Thermal Imaging" *Defence Science Journal*, Vol 51, No 1, pp. 53-45(2001);

- 106- H. Zogg and J. John, "Lead chalcogenide on silicon infrared sensor arrays", *Opto-electronics review*, 6(1), 37-46 (1998);
- 107- M. D. Jhabvala and J. R. Barrett, "A monolithic lead sulfide-silicon MOS integrated-circuit structure," *IEEE Trans. Electr. Dev.* ED-29, 1900–1905 (1982);
- 108- J. R. Barrett, M. D. Jhabvala, and F. S. Maldari, "Monolithic lead salt-silicon focal plane development," *Proc.SPIE* 409, 76–88 (1988);
- 109- C.T.Elliott, "Photoconductive and nonequilibrium devices in HgCdTe and related alloys," in *Infrared Detectors and Emitters: Materials and Devices*, 279312, P. Capper and C.T. Elliott (Eds.), Kluwer Academic Publishers, Boston (2001);
- 110- H. Zogg, K. Alchalabi, D. Zimin, and K. Kellermann, "Two-dimensional monolithic lead chalcogenide infrared sensor arrays on silicon read-out chips and noise mechanisms", *IEEE Trans. Electron Dev.* 50, 209–214 (2003);
- 111- Martin Arnold, Dmitry Zimin, and Hans Zogg, "Resonant-cavity-enhanced photodetectors for the mid-infrared", *Applied Physics Letters* 87, 141103 (2005);
- 112- H. Zogg and M. Arnold, "Narrow spectral band monolithic lead chalcogenide-on-Si mid-IR photo-detectors", *Opto-electronics review*, 14(1), 33-36 (2006);
- 113- M.S. Unlü and S. Strite, "Resonant cavity enhanced photonic devices", *J. Appl. Phys.* 78(2), 607–639 (1995);
- 114- A. Rogalski, R. Ciupa, H. Zogg, "Computer modeling of carrier transport in PbSnSe photodiodes", *Infrared Physics Technology* 37, 837–845 (1994);
- 115- C. Paglino, A. Fach, J. John, P. Muller, H. Zogg, D. Pescia, "Schottky-barrier fluctuations in $Pb_{1-x}Sn_xSe$ infrared sensors", *Journal of Applied Physics* 80, 7138–7143 (1996);
- 116- J.H. Werner, H.H. Guttler, "Barrier inhomogeneities at Schottky contacts", *Journal of Applied Physics* 69, 1522–1533 (1991);
- 117- P. Muller, H. Zogg, A. Fach, J. John, C. Paglino, A.N. Tiwari, M. Krejci, G. Kostorz, "Reduction of threading dislocation densities in heavily lattice mismatched PbSe on Si(111) by glide", *Physics Review Letters* 78, 3007–3010 (1997);
- 118- R.G. Humpreys, "Radiative life time in semiconductors for infrared detectors", *Infrared Phys.* 23, 171–175 (1983);
- 119- R.G. Humpreys, "Radiative life time in semiconductors for infrared detectors", *Infrared Phys.* 26, 337–342 (1986);

- 120- J.Piotrowski and W. Gawron, "Ultimate performance of infrared photodetectors and figure of merit of detector material," *Infrared Phys. Technol.* 38, 63–68 (1997);
- 121- J.Piotrowski, "Hg_{1-x}Cd_xTe: material for the present and future generation of infrared sensors," *MST News Poland* No.1, 4–5 (March 1997);
- 122- A. Rogalski, "Quantum well photoconductors in infrared detectors technology," *J. Appl. Phys.* 93, 4355–4391 (2003);
- 123- A. Rogalski, "HgCdTe infrared detector material: History, status, and outlook," *Rep. Prog. Phys.* 68, 2267–2336 (2005);
- 124- D. Long, "Photovoltaic and photoconductive infrared detectors," in *Optical and Infrared Detectors*, R. J. Keyes (Ed.), Springer-Verlag, Berlin, 101–147 (1977);
- 125- C.T. Elliott and N.T. Gordon, "Infrared detectors," in *Handbook on Semiconductors*, Vol.4, C. Hilsum (Ed.), North-Holland, Amsterdam, 841–936 (1993);
- 126- M. A. Kinch, "Fundamental physics of infrared detector materials," *J. Electron. Mater.* 29, 809–817 (2000);
- 127- W.W. Anderson, "Tunnel current limitations of narrow bandgap infrared charge coupled devices", *infrared physics*, vol.17, 174-164 (1977).

***CHAPITRE II: Croissance de sels de plomb et techniques
expérimentales***

II.1 Introduction

Le dépôt par voie chimique en solution, pour le revêtement des matériaux, est relativement ancien; Liebig en 1835 a présenté le premier dépôt de l'argent (le dépôt argenté de miroir) en utilisant cette technique [1,2]. Le Sulfure de Plomb(PbS), porte l'honneur d'être le premier matériau semiconducteur déposé par cette méthode. En 1869, Puscher a décrit un " *nouveau processus et de bon marché, sans employer des colorants, pour déposer divers matériaux ayant des couleurs extrêmement brillantes*" [3]. Ce dépôt était développé à partir d'une solution de Thiosulfate d'Acétate de Plomb, de Sulfate de Cuivre et de Tartrate d'Antimoine. Le processus de dépôt impliquant la thiourée a aussi servi, la première fois, pour le PbS[4]. Pendant la deuxième guerre mondiale, l'utilisation de la thiourée constitue la voie privilégiée pour le développement des photodétecteurs infrarouge à base de PbS. Evidement, beaucoup de ces premiers travaux, effectués par des groupes Allemands pour des fins militaires, étaient réservés et n'étaient pas publiés à temps.

Plus tard, l'utilisation de dépôt en solution chimique, pour fabriquer les détecteurs infrarouges à sels de plomb, est devenue la voie commerciale, encore utilisé jusqu'à ce jour. Les allemands ont également développé des systèmes à base de détecteurs PbS pour détecter les engins chauds en vol [5]. Dans les années 1950, la communication, la détection de feu, les systèmes de poursuite et de guidage commencent à stimuler un effort important de développement. Les missiles Sidewinder et de croisière, à guidage et poursuite infrarouge, reçoivent un grand intérêt par les industrielles. De nos jours, les films poly-cristallins de PbS et PbSe restent les détecteurs photoconducteurs de choix pour la majorité des applications exploitant les régions spectrales 1-3 μ m et 3-5 μ m. Le marché commerciale des détecteurs de sels de plombs et en plein expansion, et représente le plus grand marché des détecteurs infrarouges [6,7].

II.2 Propriétés physiques des sels de plombs

Les propriétés des alliages binaires et ternaires des sels de plomb ont été intensivement étudiées [8]. Cependant, seulement quelques propriétés seront mentionnées ici.

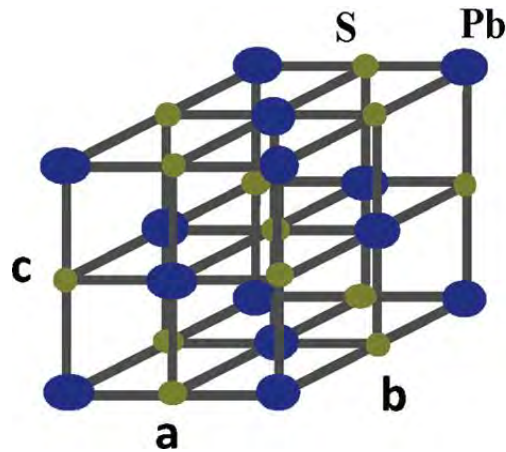
II.2.1 Structure et cristallogénèse

La famille des semiconducteurs IV-VI (Calcogénure de plomb) est caractérisée par une structure cristallographique cubique à face centrée de type NaCl (rock salt), et par conséquent baptisé « sels de plombs ». Seul le SnSe possède une structure orthorhombique. Toutefois, les composés ternaires $Pb_{1-x}Sn_xTe$ (PbSnTe) et $Pb_{1-x}Se_x$ (PbSSe) présentent une solubilité solide complète, tandis que l'existence de $Pb_{1-x}Sn_xSe$ (PbSnSe) avec une structure de type NaCl est restreinte aux composés riches en plomb ($x < 0,4$) [9].

L'ion de plomb situé à (000) et l'ion de X à $(a/2, a/2, a/2)$; (séparé par une distance $(d/2) = a(3/2)^{1/2}$) forment la base de PbX liée au point (000) de la maille. La maille de PbX peut être considérée comme une maille cubique à face centrée des ions de Plomb, où les ions X occupent la totalité des sites octaédriques (Figure II.1). Les positions des ions dans la maille élémentaire sont :

$$\text{Pb} : (000) ; (a/2, a/2, 0) ; (a/2, 0, a/2) ; (0, a/2, a/2)$$

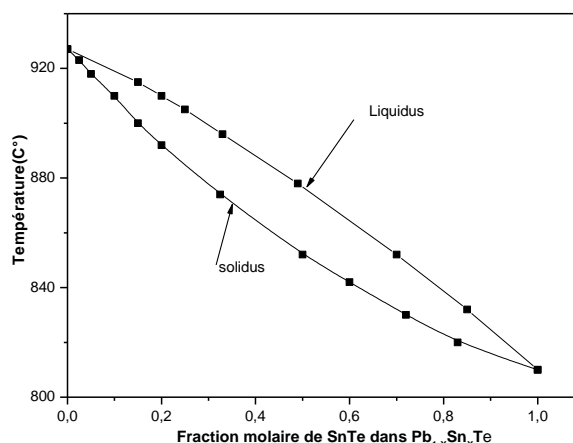
$$\text{X} : (a/2, a/2, a/2) ; (0, 0, a/2) ; (0, a/2, 0) ; (a/2, 0, 0)$$



Figure(II.1): structure cristallographique du PbS[10]

Les propriétés cristallines des alliages ternaires (PbSnTe, PbSnSe et PbSSe) sont comparables à celles des composés binaires (PbTe, PbSe, PbS et SnTe). Malgré la limitation de ces propriétés physiques par rapport à HgCdTe, les matériaux PbSnTe et PbSnSe ont suscité un intérêt particulier comme matériaux pour les photodiodes, en raison de leur simplicité technologique. En effet, La séparation entre le liquidus et le solidus est très faible dans les alliages ternaires IV-VI (pour PbSnTe (figure II.2) en comparaison avec celle du HgCdTe [5]. En conséquence, il est relativement facile d'élaborer des cristaux de PbSnTe et PbSnSe en composition homogène. Une autre

différence réside dans des pressions de vapeurs similaires pour les trois éléments des alliages ternaires IV - VI. Les techniques de croissances en phases vapeurs ont, donc, été successivement utilisées pour croître les sels de plombs [5].



Figure(II.2): Le diagramme pseudobinaire de phase T-X pour $Pb_{1-x}Sn_xTe$ [5]

Les sels de plomb peuvent exister avec une déviation importante de la stœchiométrie et il est difficile de les préparer avec une concentration de porteurs libres inférieure à 10^{17}cm^{-3} [11,12]. Pour les alliages $PbSnTe$, le solidus se décale considérablement vers la région riche en Te de la composition stœchiométrique avec augmentation du rapport de SnTe, et par suite une très forte concentration des trous a été trouvée sur la ligne du solidus riche en Te [12]. Des concentrations faibles des électrons et trous au voisinage de 10^{15}cm^{-3} ont été obtenus par le recuit iso-thermique, par l'épitaxie en phase liquide LPE à basses températures ou bien par dépôt chimique en solution sur substrat de silicium type P [5, 13].

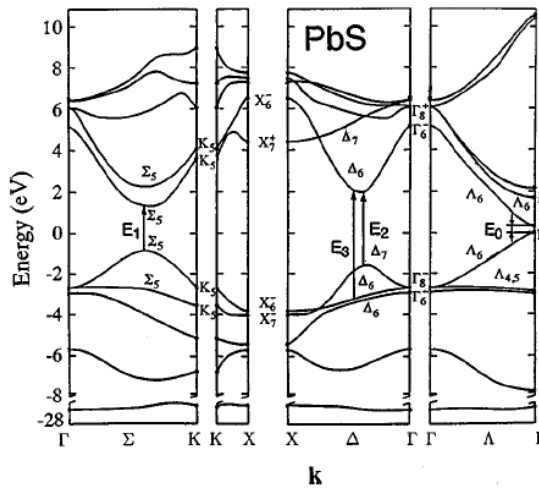
II.2.2 Structure de bande

Des considérations particulières ont été souvent affectées aux études des propriétés des matériaux aux voisinages du gap. La position du gap dans la zone de Brillouin, l'influence de la température et de la pression et l'effet de la composition des alliages sur le gap fondamentale ont été intensivement étudiés [14, 15, 16]. Dans ce contexte, la structure de bande porte un intérêt particulier au regard des informations importantes qu'il contient. La figure (II.3) représente la structure de bande d'énergie du PbS, calculé par la méthode empirique de pseudo potentiel par S. E. Kohn [17]. Les états électroniques sont symbolisés avec l'utilisation de la notation des représentations de la théorie de group. Quelques positions des transitions inter-

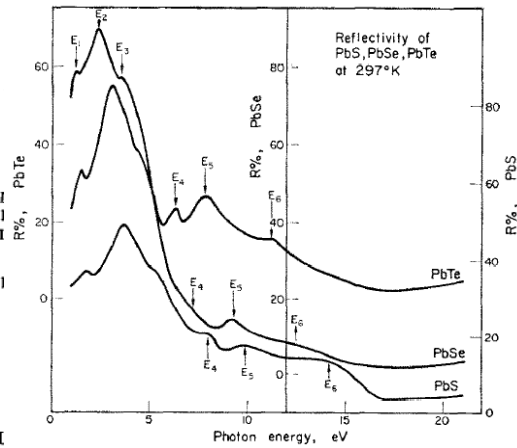
bande sont mentionnés, ces transitions jouent un rôle cruciale dans l'analyse des spectres optiques.

Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction coïncide, dans le PbS, au point L. ce matériau a donc une bande d'énergie interdite directe au point L $E_0 = E(L_6^-) - E(L_6^+) = 0.41 eV$ à l'ambiante. L'existence d'un maximum secondaire de la bande de valence sur l'axe Σ est aussi indiquée.

Les transitions $\Sigma(E_1)$, $\Delta(E_2)$ et $\Delta(E_3)$ ont été observées par les analyses optiques de réflectivité [18] (figure II.4).



Figure(II.3): Structure de bande électronique du PbS[17]

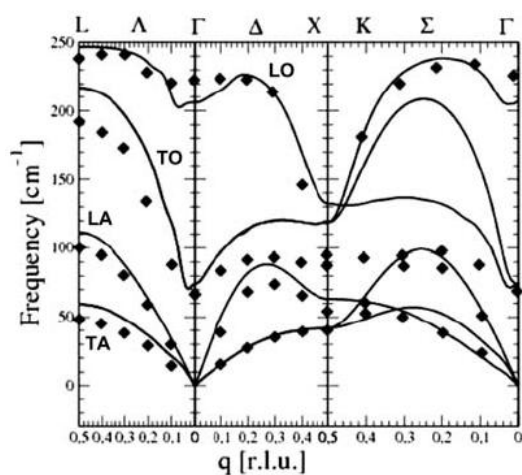


Figure(II.4): Réflectivité optique des Sels de Plomb [18]

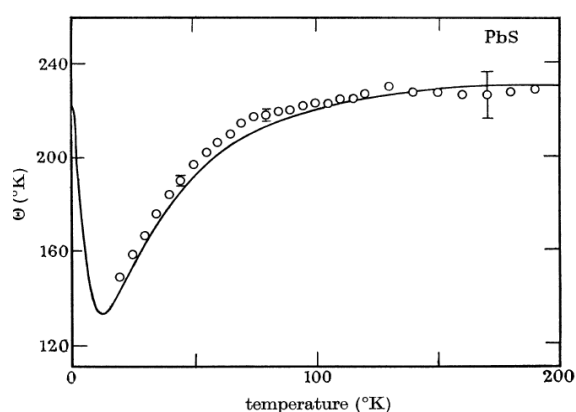
II.2.3 Dynamique du réseau

Le PbS est un semi-conducteur polaire de la famille IV-VI de structure NaCl, appartenant au groupe d'espace de symétrie ($Fm3m$) [19]. Ce matériau, possède des propriétés remarquables et uniques. Par exemple, il possède relativement un fort constant diélectrique ($\epsilon_0=170$), une forte mobilité et un coefficient de température positive du gap fondamentale E_g . La courbe de dispersion de phonons dans le sulfure de plomb est présentée dans la figure (II.5) [20]. La relation de dispersion diffère d'une direction à l'autre, et le nombre total de modes de vibrations propagés dans un cristal de N atomes dans la maille élémentaire, est composé de 3 modes acoustiques et (N-1) groupes de trois 3 modes optiques. Le nombre de modes propagé dans une direction donné est de 3 modes acoustiques et N-1 modes optiques. Dans le cas de PbS, N=4, ce nombre est composé de 3 (une longitudinale et deux transverse) modes acoustiques et 3 (une longitudinale et deux transverse) modes optiques. Dans la plupart des directions de propagation, les modes transverse sont dégénérés [21], et le

nombre totales de modes observables est de quatre modes (deux optiques et deux acoustiques), tel que présenté dans la figure(II.5). La séparation importante entre les modes LO et TO du PbS, au voisinage de la première zone de Brillouin, fait du PbS un matériau important pour les études de confinement de phonons [22]. La figure (II.6) représente la température de Debye en fonction de la température du matériau, calculé selon l'approximation harmonique de la capacité calorifique [23]. Des propriétés semblables de la dynamique du cristal ont été montrées concernant les autres matériaux de la famille IV-VI, seulement une légère différence entre les températures de Debye est enregistrée [24].



Figure(II.5): Dispersion de phonons dans le PbS [20]



Figure(II.6): Température de Debye en fonction de la température de matériau [23]

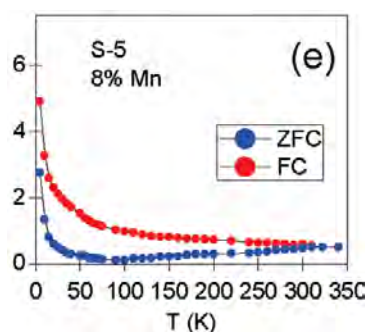
Le tableau(II.1) récapitule l'essentiel des propriétés physiques des sels de plomb

	T(K)	PbTe	Pb _{0.8} Sn _{0.2} Te	PbSe	Pb _{0.93} Sn _{0.07} Se	PbS
Structure cristallographique		Cubique NaCl	Cubique NaCl	Cubique NaCl	Cubique NaCl	Cubique NaCl
Paramètre de maille a (nm)	300	0.6460	0.64321	0.61265	0.6118	0.59356
Coefficient de dilatation thermique α ($10^{-6}K^{-1}$)	300 77	19.8 15.9	20	19.4 16		20.3
Capacité calorifique C_P ($J.mole^{-1}K^{-1}$)	300	50.7		50.3		47.8
Densité ρ (g/cm^3)	300	8.242	7.91	8.274		7.596
Température de fusion T_F (K)		1197	1168 (sol) 1178(liq)	1354	1325(sol) 1340(liq)	1400
Energie du bande interdite gap E_g (eV)	300 77 4.2	0.31 0.22 0.19	0.20 0.11 0.08	0.28 0.17 0.15	0.21 0.1 0.08	0.42 0.31 0.29
Coefficient thermique du gap E_g ($10^{-4}eVK^{-1}$)	80- 300	4.2	4.2	4.5	4.5	4.5
Masse effective m_{et}^*/m m_{ht}^*/m m_{el}^*/m m_{hl}^*/m	4.2	0.022 0.025 0.19 0.24	0.011 0.012 0.11 0.13	0.040 0.034 0.070 0.068	0.037 0.021 0.041 0.040	0.080 0.075 0.105 0.105
Mobilities (Cm^2/Vs) μ_e μ_h μ_e μ_h	300 77					600 700 1.510^4 1.510^4
Concentration intrinsèque n_i (Cm^{-3})	77	1.510^1 ₀	310^{13}	610^{11}	810^{13}	310^7
Constante diélectrique ϵ_s	300 77	380 428		206 227		172 184
Constante diélectrique ϵ_∞	300 77	32.8 36.9	38 42	22.9 25.2	26 30.9	17.2 18.4
Phonons optiques LO (cm^{-1}) TO (cm^{-1})	300 77	114 32	120	133 34		212 67

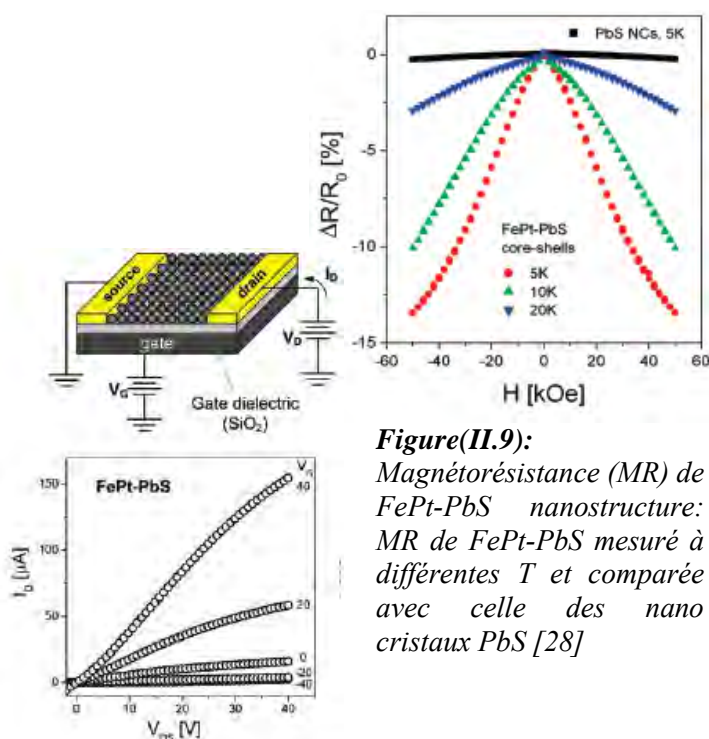
Tableau(II.1): Tableau récapitulatif des propriétés des sels de plomb [5,6]

II.2.4 Propriétés magnétiques

Parmi les innombrables travaux publiés sur le PbS, surtout après la deuxième guerre mondiale, très peu traitent des propriétés magnétiques du matériau. Voight [25] mesure la susceptibilité magnétique du PbS au environ de -0.3510^{-6} e.m.u/g. Strakhov[26] a conclu que le changement des propriétés diamagnétique au paramagnétique de PbS est attribué au changement des états électroniques des impuretés du paramagnétique au ferromagnétiques. Baidakov [27] a mesuré une susceptibilité magnétique moléculaire de -61×10^{-6} e.m.u/g d'un petit cristal de PbS. De récentes études ont été publiées sur les propriétés magnétiques du PbS nanocristallins. Swapan K. Mandal [10] a montré des températures de transition ferromagnétique élevée dans les nano-fils de PbS et de PbS:Mn (Figure II.7). Jong-Soo Lee [28] a montré un comportement remarquable de ferromagnétique et super paramagnétique combiné avec un phénomène de transport par magnétorésistance d'une jonction tunnel (figures II.8, 9) dans un mélange mixte de nano-objets de FePt-PbS.



Figure(II.7): Magnétisation ZFC(Zero Field Cooled) et FC(Field Cooled) en fonction de T (M Vs T) pour des nanofils de PbS dopé de 8% de Mn: la température de Curie est au voisinage de 300°K [10]



Figure(II.9): Magnétorésistance (MR) de FePt-PbS nanostructure: MR de FePt-PbS mesuré à différentes T et comparée avec celle des nano cristaux PbS [28]

Figure(II.8): Transistor à effet de champ avec une canal de nanocristaux de FePt-Pb et ces caractéristiques en fonction de la tension de canal [28]

II.2.5 Effets d'impuretés

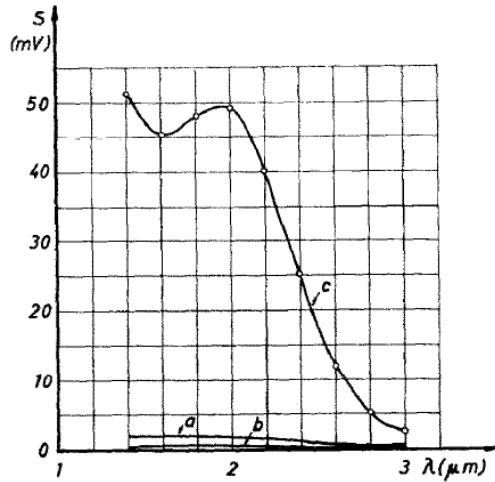
Les impuretés et les défauts dus aux déviations de la stœchiométrie peuvent produire des centres électriquement actifs dans les composés de plomb [29]. Des concentrations en porteur extrinsèques aussi hautes que $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ont été obtenues [8]. Il a été montré [30] que pour PbS, PbSe, et PbTe un excès d'atome du plomb produit un électron libre dans la bande de conduction et un excès d'atome de X (X = O, S, Le Se, le Te) produit un trou libre dans la bande de valence. Cependant, il n'est pas encore clairement établi si les défauts provoquent les centres de type Schottky (lacune), Frenkel (interstitiel), ou une combinaison des deux [31]. L'énergie de formation d'une lacune de plomb a été reportée [32] à 0,3 eV et celui d'une lacune de tellure à 1,2eV.

Il y a eu un certain nombre d'investigations sur l'activité électrique des atomes d'impureté dans les composés de plomb. Le sodium est un accepteur dans PbTe [33] tandis que le cuivre [34], le fer [34] et le brome [35] semblent être des donneurs. Bloem [36] a signalé que le bismuth est un donneur, et l'argent est un accepteur, dans PbS. Cette étude conclu également [37] que les niveaux de donneur ou d'accepteur dans PbS dûs aux défauts d'argent ou de bismuth, sont très étroitement liée (moins de 0.02 eV) au maximum de la bande interdite à température ambiante. Kroger [31] a cité une valeur approximative de 0.01 eV pour des simples lacunes agissant en tant que centres donneurs ou accepteurs dans PbS. De plus, des études récentes de spectroscopie par effet tunnel de PbTe [38] indiquent des niveaux d'énergies localisées dans la bande interdite.

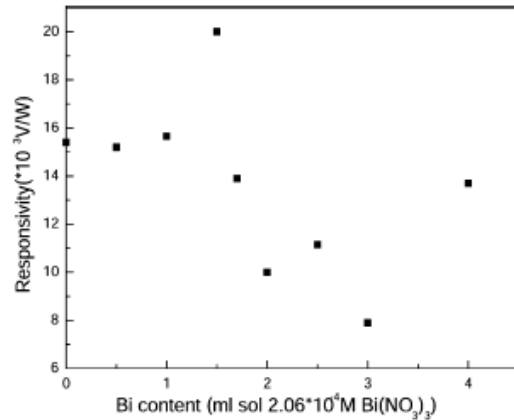
Il a été montré que l'addition des impuretés dans le bain de dépôts affecte, d'abord le temps d'induction (durée entre l'ajout du dernier réactif et le début de formation du film) et la vitesse de dépôt ainsi que la réponse des films déposés. V.M.Simic et *all* [39] ont montré que l'addition d'AgNO₃, HgNO₃ et CuSO₄ réduit le temps d'induction et la réponse des films élaborés en comparaison avec les films déposés sans ces impuretés. L'addition de SnCl₂, SbCl₃ and As₂O₃ conduit également à une prolongation considérable des temps d'induction. Les films préparés par ces derniers additifs ont présenté des réponses infrarouges supérieures avec un rapport de dix en comparaison avec ceux élaborés sans ces additifs (figure(II.10)).

En ce qui concerne le nitrate de bismuth, des récentes études ont montré que l'ajout de cet additif au bain avec des concentrations bien précises, permet

d'augmenter en plus les sensibilités infrarouges des films élaborés en comparaison avec ceux n'ayant pas cette impureté [40] (figure(II.11)).



Figure(II.10): Distribution spectrale de photosensibilité pour des films Pb déposés: (a) sans impuretés, (b) avec $AgNO_3$, (c) avec $SbCl_3$ [39]



Figure(II.11): la réponse spectrale de pic en fonction de la concentration de nitrate de Bismuth[40]

II.2.6 Propriétés photoélectriques

Le grand intérêt technologique des sels de plomb est leur utilisation comme photo détecteurs infrarouges. Dans ce contexte, la photoconductivité des sels plomb est le phénomène le plus important. Elle atteint son maximum pour des photons incident ayant des énergies approximativement égales à l'énergie des bandes interdites des sels de plombs. Cependant, il est généralement difficile d'observer la photoconductivité dans les monocristaux de cette famille de matériaux. la concentration des porteurs dans les monocristaux de PbS, PbSe et PbTe était rarement inférieure à 10^{17} Cm^{-3} . Etant donné que la durée de vie des porteurs dans ces monocristaux était généralement très courtes ($\ll 1 \mu\text{s}$) [8], la concentration des porteurs photo-générés Δn est par conséquent négligeable devant n , et le rapport $n/\Delta n$ est difficile à observer expérimentalement. Des techniques spéciales sont utilisées pour la préparation des films minces avec des faibles concentrations des états de surfaces. Depuis lors, pour les rendre photoconducteurs, ces films doivent passer par un processus de recuit à l'air libre, sous atmosphère d'oxygène ou de soufre.

Les photo-détecteurs infrarouges de hautes performances (Figure II.12), à base de PbS, PbSe et PbTe, sont fabriqués généralement à base des films poly-cristallins, par évaporation ou dépôt en solution chimique. Pour optimiser ses capacités de détection,

ces films ont ensuite subi des processus d'oxydation et de recuits spécifiques. La discussion des mécanismes de détections dans ces matériaux est rapportée au chapitres IV.

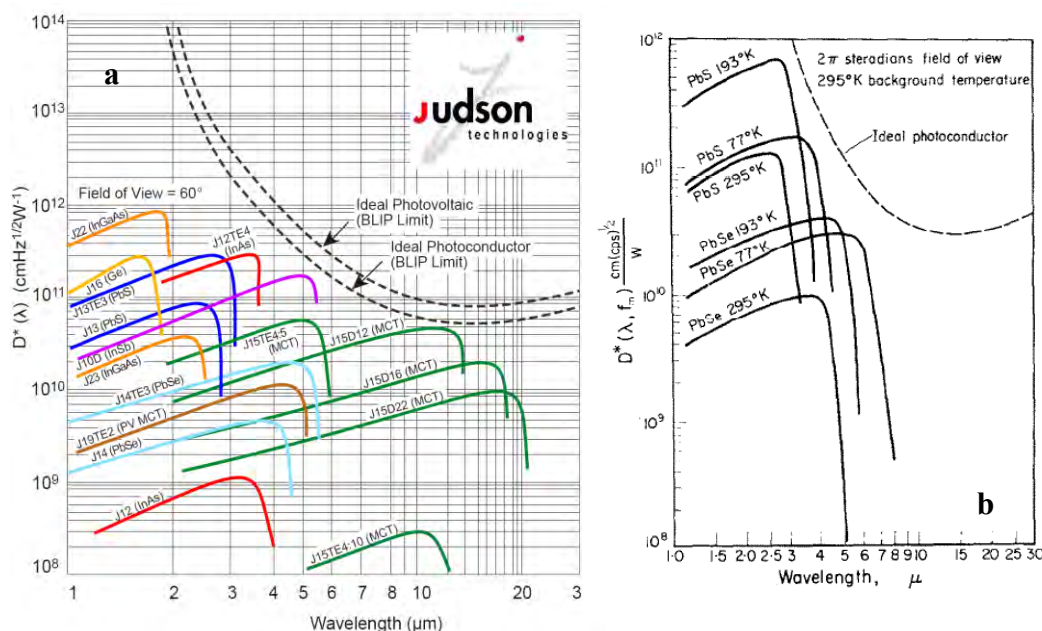
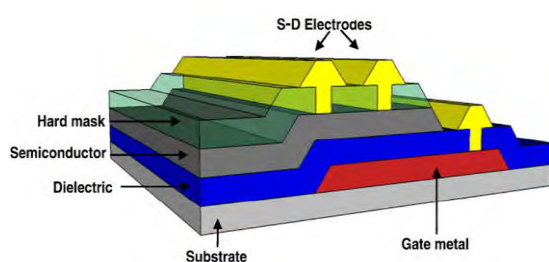


Figure (II.12) La détectivité spectrale (a) des détecteurs de PbS et PbSe de la technologie JUDSON [41] (b) de [42]

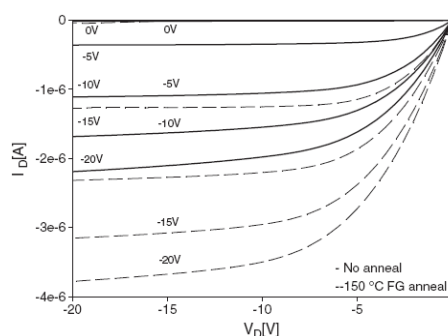
II.2.7 Autres applications de sulfure de plomb

En plus de la détection infrarouge, déduit directement de la bande interdite 0,4eV, ce matériau a été utilisé dans d'autres champs d'applications, comme la photographie [43], les détecteurs sélectifs d'ions Pb^{+2} [44] et absorbeurs solaires [45]. En outre, le sulfure de plomb a été utilisé comme diode laser, détecteur d'humidité et de température, dans la décoration et le contrôle solaire de revêtement [46, 47]. De plus, le PbS, et par suite les sels de plomb, constituent des matériaux de choix pour remplacer le silicium amorphe (α -Si) dans la réalisation des TFT (Thin Film Transistors), couramment utilisé dans la réalisation des afficheurs à cristaux liquides [48,49] (figure II.13). Les efforts déployés pour la synthèse des matériaux semi-conducteurs de type n pouvant remplacer les coûts élevés des techniques de dépôt et les processus de haute température exigé par le (α -Si), n'ont pas été réussi [48]. Par ailleurs, il reste la nécessité de développer des semi-conducteurs, de bon qualité, de type P, stable dans l'air, convenable pour la fabrication des circuits CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) de haute performance.

Parmi les matériaux de type P, les semi-conducteurs organiques ont été étudiés pendant longtemps, mais son instabilité une fois exposé à l'air et leur incompatibilité avec quelques processus photo-lithographiques limitent son utilisation dans les dispositifs fonctionnels [50]. Les matériaux chalcogénures constituent de bon candidat pour les semi-conducteurs de type P [51, 52]. En particulier les films minces de PbS élaborés par plusieurs techniques de dépôts, tel que la CBD [53], l'électrodéposition [54], spray [55]. En effet, un rapport récent montre des mobilités d'effet de champ de TFTs PbS d'ordre de $0,14\text{Cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ [48] (figure II.14).



Figure(II.13): Coupe d'un TFT PbS, la grille est en Cr, le diélectrique est en HfO_2 et les contacts S-D en Au [48]



Figure(II.14): caractéristique $I_{DS}(V_{DS})$ d'un TFT-PbS, la longueur de canal utilisé est de $40\mu\text{m}$ [48]

II.3 Le dépôt par voie chimique en solution

Le dépôt en bain chimique est la croissance des films minces sur des substrats solides depuis une réaction déroulée en solution. En utilisant le cas de PbS comme exemple, les sels de plomb en solution peut être convertis en PbS en ajoutant des ions de sulfure (thiourée : $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) ; PbS se précipite immédiatement (à moins que la solution soit très diluée-quelques milliMoles ou inférieure, dans ce cas PbS est souvent formé comme une solution colloïdale).

Une autre route de formation de PbS, dont ne nécessitant pas l'utilisation d'ions libres de sulfure, est la décomposition de Pb-thiocomplexe (un composé lié au Pb à travers les atomes de soufre). Dans la CBD, le compromis est de contrôler le taux de ces réactions de sorte qu'ils se produisent assez lentement pour permettre au PbS de former graduellement sur le substrat, de diffuser et d'adhérer au substrat lui-même ou de s'accrocher au film en cour de croissance, plutôt que d'assembler en agrégat de grandes particules en solution et de se précipiter dans la solution.

Le contrôle du taux de croissance peut être accomplit par une lente génération de sulfure dans la solution de dépôt. Le taux de génération de sulfure, et par suite le

taux de réaction, peut être contrôlé à travers un nombre de paramètres, en particulier la concentration de précurseur de sulfure, la température de solution et le pH.

le PbS se forme à travers différentes routes possibles : simple réaction ionique entre Pb^{2+} et l'ion de soufre S^{2-} ; conversion de $Pb(OH)_2$; qui peut être présent dans la solution de dépôt, en PbS par l'intervention des ions de soufre, et la décomposition complexe entre Pb (comme ions libre ou composant de Pb, par exemple : $Pb(OH)_2$) et le précurseur de soufre (généralement la thiourée, qui, comme autres précurseurs des chalcogénures, agit aussi comme complexeur pour les ions métalliques)[(51)].

Bien que la CBD puisse être développée en solutions alcalines ou acides, la plupart des réactions de CBD ont été déroulées dans des solutions alcalines. Ceci est nécessaire pour déposer les sélénures en utilisant le selenosulfate, qui est instable en solution acide (généralement, les précurseurs de chalcogénures ne doivent pas trop stable sous toutes les conditions, autrement, leur réactivité diminue). Cependant, pour empêcher la précipitation d'hydroxydes de métaux dans la solution de dépôt, l'ion métallique doit être complexé. Il y a un très grand intervalle d'agents-complexant possibles; les plus utilisés possèdent des forces de complexation intermédiaires-pas trop faibles, afin d'empêcher la précipitation d'hydroxydes, mais pas trop forte, pour ne pas empêcher le dépôt du film désiré.

II.3.1 Les matériaux déposables par CBD

En principe, CBD peut être utilisé pour déposer divers types de matériaux en satisfaisant quatre conditions de bases.

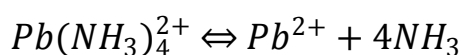
- le matériau est réalisable par une simple précipitation, ceci généralement pas exclusive, en se référant à la formation de matériau stœchiométrique par réaction ionique ;
- le matériau doit être relativement (et de préférence fortement) insoluble dans la solution utilisée à l'exception de l'eau.
- le matériau doit être chimiquement stable dans la solution
- si la réaction a lieu via des anions libres, ces anions doivent être générés lentement (pour empêcher la précipitation brusque). si la réaction est de type décomposition de complexe, alors, la décomposition de matériau complexé doit être, similairement, réalisé lentement.

Souvent, il y a d'autres facteurs à prendre en compte, mais, les quatre facteurs précédents représentent les conditions les plus générales.

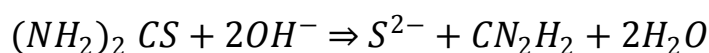
II.3.2 Mécanismes de dépôt chimique

Malgré que le CBD ait été utilisé depuis longtemps et que les réactions impliquées semblent être tout à fait simple, les mécanismes du processus CBD n'est souvent pas tout à fait clair. Il y a une bonne raison pour cela : il y a plusieurs mécanismes de CBD différents. Ceux-ci peuvent être divisés en quatre types fondamentalement différents, en utilisant le dépôt commun de PbS par la thiourée comme un exemple, ces mécanismes sont [53] :

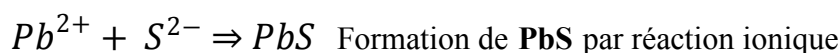
- **Le simple mécanisme ion-par-ion**



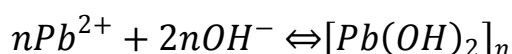
Dissociation du complexe aux ions libres de Pb^{2+}



Formation des ions de soufre



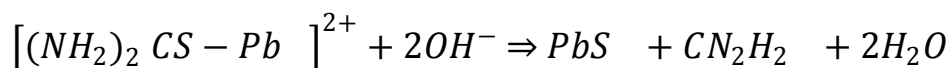
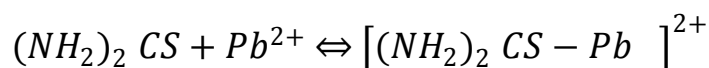
- **Le simple mécanisme d'agglomération (d'Hydroxyde)**



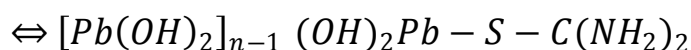
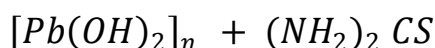
Formation des agrégats solides de $Pb(OH)_2$

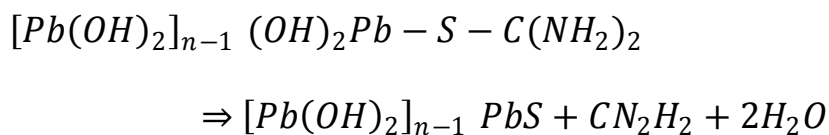


- **Le mécanisme de décomposition complexe ion-par-ion**



- **Le mécanisme de décomposition complexe d'agglomération**





qui continu jusqu'à ce que tout les $Pb(OH)_2$ est totalement converti en PbS.

Les deux premiers mécanismes impliquent l'ion (or d'autres anions), alors que les deux derniers sont basés sur la rupture d'une liaison de carbone-chalcogène et n'impliquent pas la formation du chalcogénures libres.

Les études les plus avancées des mécanismes ont supposé la formation des anions libres (n'est pas toujours justifiable). Il est également possible que plus d'un mécanisme se produise en parallèle ou que les conditions changent pendant le dépôt de sorte que le mécanisme de dépôt change également.

II.3.3 Cinétique de dépôt

Vu les différents chemins existant dans les processus CBD, la cinétique de dépôt peut varier dramatiquement d'un dépôt à l'autre. Regardant le temps consommé par un dépôt, quelques dépôt prennent quelques minutes, tandis que d'autres peuvent persister pendant des jours.

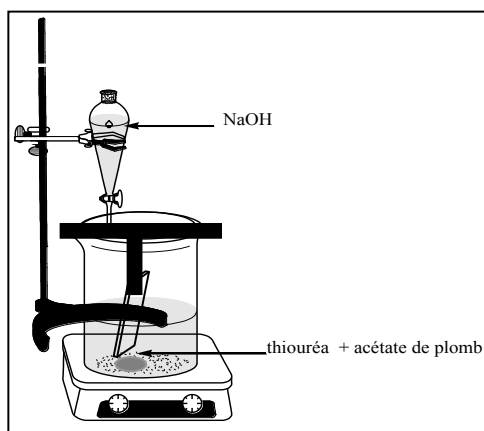
Les études de la cinétique de croissance des films par CBD (Figure II.15) montrent, dans la plupart des cas, une période d'induction(ou d'incubation) au début du processus de dépôt où rien n'est observé sur la mise en place de croissance, une région de croissance approximativement linéaire, et une étape d'arrêt où aucune croissance ne se produite (figure II.16). Assez étrangement, ce type de cinétique de croissance se produit souvent indépendamment du mécanisme de dépôt. Pour la croissance ion par ion, il est facilement explicable. Le dépôt se déclenche uniquement où la concentration des calchogénures est assez forte pour permettre à la nucléation de se produire; la période d'induction correspond à la mise en place de cette concentration de calchogénures. La croissance se produit alors sur les germes de cette première nucléation, tout au long de la région linéaire. Quand le réactif concerné est épuisé, la croissance commence par ralentir et éventuellement à s'arrêter grâce à la déplétion des réactifs.

Pour le mécanisme d'agglomération (cluster), tandis que la croissance et son arrêt peut être expliqué similairement, la période d'induction est moins évidente. Les agglomérations d'hydroxydes peuvent s'adsorber sur le substrat immédiatement après

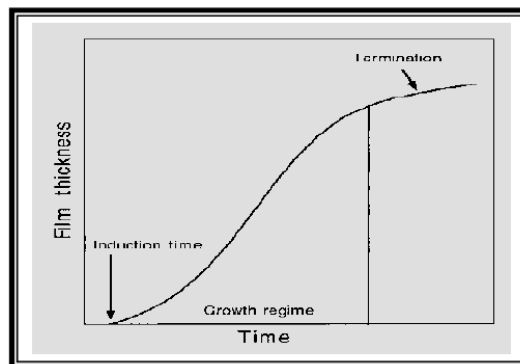
leur immersion dans la solution, néanmoins, les expériences ont prouvé que la croissance de film ne se produit souvent qu'après un certain temps. Cette constatation n'est pas tout à fait claire, elle peut être due au fait que les particules d'Hydroxydes ne forment pas souvent un film, malgré l'adsorption primaire sur la surface ; le développement de films ne commence qu'après la formation de chalcogénures métalliques, dans ce cas, un minimum de concentration des ions de chalcogénures est indispensable. Également, l'hydroxyde de métal pourrait se déposer sur le substrat sous des conditions où il ne formera pas dans la solution. Cependant, qu'en raison de divers processus impliqués dans le CBD, les résultats de plusieurs études ne peuvent pas automatiquement être projetés à tous autres dépôts du même composé.

Si la réaction est continue jusqu'à l'étape d'arrêt, l'épaisseur finale de beaucoup de films est typiquement de plusieurs centaines de nanomètres, bien qu'elle puisse atteindre un micron ou plus dans certains cas. Cette épaisseur est intimement liée aux paramètres de dépôt. Pour prendre un cas extrême, l'addition du sulfure à une solution contenant des ions de Pb^{2+} donnera une précipitation immédiate de PbS , mais pas (ou à la limite un film extrêmement mince) de dépôt sur les parois du bécher et sur le substrat, et qui peut s'épaissir légèrement avec le temps, mais il ne sera pas visible (c.à.d une épaisseur finale moins de 20 nm). Pour une réaction normale de CBD, si la précipitation se produit homogènement en solution, l'épaisseur finale restera très réduite, à cause de la perte des précipités en solution. Par conséquent, le processus d'ion-par-ion, très peu lié à la précipitation homogène, aura une épaisseur finale plus grande que celle du processus d'agglomération (cluster), pour les mêmes concentrations initiales des réactifs.

Généralement, des films de faibles épaisseurs peuvent être réalisés, simplement, en enlevant le substrat quand l'épaisseur désirée a été atteinte (bien que les très minces couches peuvent ne pas être homogènes mais, plutôt, les agglomérats diffusent hétérogènement sur le substrat). Alternativement, des films plus épais peuvent être obtenus par la répétition de dépôt.



Figure(II.15): Schéma d'équipement utilisé pour le dépôt



Figure(II.16): Variation typique de l'épaisseur en fonction du temps pendant la croissance [53]

II.3.4 Déroulement expérimentale

Utilisé pour le dépôt des chalcogénures et récemment les oxydes [56], la CBD est une technique simple et peu onéreuse contrairement au technique PVD. De plus, elle nécessite un appareillage simple (un bécher, une plaque chauffante mené d'un agitateur magnétique et d'un thermocouple). Aucune spécification sur la nature du substrat est exigée, une large variété des substrats son utilisables ; Verre ordinaire, du microscope, saphir, polymère, quartz, métaux, et les semi-conducteurs Si, Ge, GaAs, ZnS, AlN..etc. Le contrôle facile des paramètres de dépôts (pH, température, concentration des réactifs et la vitesse d'agitation) et la capacité de recouvrir de grande surface, éventuellement de forme complexe, rend le CBD industriellement envisageable.

Les dépôts ont été effectués sous hotte au laboratoire de chimie de l'Ecole Supérieure Navale de Tamenfoust en Algérie, et au laboratoire de chimie de l'Institut des Matériaux Jean-Rouxel de Nantes en France.

Notre objectif est de déposer des couches minces en PbS sensibles au rayonnement infrarouge afin de les utiliser comme des détecteurs. Les variantes de dépôt chimique du PbS sont innombrables dans la littérature, mais, la majorité de ces variantes donnent des films ayant des applications thermo-réfléctives ou décoratives, elles ne sont pas sensibles au rayonnement infrarouge. Quelques études nous orientent vers l'utilisation des ajouts chimiques tel que H_2O_2 , TEA, $K_2S_2O_8$, l'Hydrazine Hydrate et $NH_2OH-HCl$ [57, 58, 59, 60]. Nous avons déposé des films par ces ajouts, les recuits dans des différentes températures à 210, 100 et 80° C, avec différentes durées, afin de les utiliser comme photoconducteurs.

II.3.5 Préparation des solutions :

Généralement, les solutions des réactifs solides sont préparées d'avance, en quantité suffisantes pour faire plusieurs dépôts d'un coté et pour assurer que les réactifs solides sont dissous dans l'eau d'un autre coté. Les trois réactifs nécessaires sont:

Pb(NO₃)₂: d'autres sels de plomb sont utilisable comme l'acétate de plomb. En générale, il n'y a pas une évidence claire portant sur l'importance de la nature des anions. Ce produit est d'origine de *JANSSEN CHIMICA* avec une pureté de 99%.

NaOH: notre étude est optimisée sur l'utilisation d'***NaOH*** comme solution de base et complexant pour les sels de plomb en même temps; bien que d'autre base sont envisageable à la place de l'*NaOH* tel que *KOH*, *NH₄OH*.

Thiourée (SC(NH₂)₂): utilisé comme source des ions de soufre, cette solution précipite lentement. Elle peut être gardée et stockée pendant des semaines et même des mois, dans des bouteilles fermées, sans effets nuisibles. Ce produit est d'origine de *PROLABO* avec une pureté de 99%.

Nitrate de Bismuth (Bi(NO₃)₃): ce produit est utilisé comme dopant, il est d'origine d'*Aldrich* avec une pureté de 98%.

Hydrazine hydrate (N₂H₄.H₂O): ce produit est utilisé comme compléxeur et oxydant à la fois. Il est d'origine d'*Aldrich* avec une pureté de 98%.

Triethanolamine (TEA): utilisé comme coplméxeur, ce produit est d'origine d'*Aldrich* avec une pureté de 98% et une densité de 1.124.

II.3.6 Préparation des substrats:

Etant donné que le PbS peut être déposé sur une variété de substrats, dans notre étude nous avons choisis le verre du microscope pour des raisons de disponibilité et d'économie. Quelques dépôts sont effectués sur silicium pour des caractérisations spécifiques (FTIR). La préparation des substrats est d'une importance crucial car, la qualité de dépôt dépend des états de surfaces, les films adhèrent moins bien aux surfaces salés: notre substrats sont soumis à la procédure de nettoyage chimique suivante:

- Nettoyages chimique pendant 48heure dans une solution d'acides mixtes ((K₂Cr₂O₇:H₂SO₄;1:10), HNO₃, 1% EDTA);
- Nettoyages chimique pendant 48 heures dans une solution d'acide nitrique HNO₃, si la les composés de la première procédure ne sont pas disponibles;

- Rinçage avec l'eau déionisée puis séchage des substrats avec l'air ou à l'azote comprimé.

II.3.7 Déroulement de dépôt

Au cours de la thèse, nous avons déposé le PbS avec différentes solutions, dont les principales caractéristiques sont regroupées dans le tableau ci-dessous (Tableau II.2).

N°	Nitrate de Plomb (Mole)	Bases (Mole)	Thiorée (Mole)	Oxydant (Mole)	Nitrate de Bismuth (Mole)	T(°K)	pH
1	0,069M	NaOH (0,69M)	0,24M			295°K	11- 12,5
2	0,069M	NaOH (0,69M)	0,24M	TEA 0,1M		295°K	11- 12,5
3	0,069M	NaOH (0,69M)	0,24M	TEA 0,1M	$2,0610^{-4}$ M	295°K	11- 12,5
4	0,069M	NaOH (0,69M)	0,24M	H ₂ O ₂ 0,035M/l		295°K	11- 12,5
5	0,069M	NaOH (0,69M)	0,24M	N ₂ H ₄ .H ₂ O 310^{-4} M		295°K	11- 12,5
6	0,069M	NaOH (0,69M)	0,24M	N ₂ H ₄ .H ₂ O	$2,0610^{-4}$ M	295°K	11- 12,5
7	0,069M	NaOH (0,69M)	0,24M	NH ₂ OH- HCl 0,086M		295°K	11- 12,5
8	0,069M	NaOH (0,69M)	0,24M	NH ₂ OH- HCl	$2,0610^{-4}$ M	295°K	11- 12,5
9	1M	NH ₄ OH 2M	1M			350°K	11- 12,5

Tableau(II.2): caractéristique de solutions de dépôt utilisées dans cette thèse

Les réactifs sont mélangés dans un bécher de 150 ml, sur une plaque chauffante mené d'un agitateur magnétique. Le précurseur de plomb est d'abord introduit, puis le NaOH, la couleur de la solution devient alors blanche comme le lait. Elle est maintenue jusqu'à ce que devienne transparente, puis en ajoutant le

précurseur de soufre (la thiourée) et les additifs d'oxydation (figures II.17, 18,19). Les substrats, bien nettoyés, sont portés sur un support sous format T, et plongés verticalement dans le bécher. A part la solution 9 (voir tableau ci-dessus), le dépôt se déroule à l'ambiante sous agitation magnétique et un très fort pH (11-12,5) contrôlé par l'NaOH, pendant une heure (1h). Après l'ajout du dernier additif, la solution commence à noircir indiquant le début de la formation de PbS jusqu'à devenir totalement noir à la fin du dépôt. Le dépôt se trouve sur les parois du bécher, sur le support et sur les substrats de verre. Après le dépôt, les films obtenus, ayant une couleur noire brillante, ont bien adhérés sur le substrat. Ils sont rincés par l'eau déionisée puis séchés à l'air comprimé. Il a été observé que les films tels que déposés possèdent une sensibilité très faible au rayonnement IR. Ces films sont immédiatement recuits pendant 72h à 80°C. Des électrodes en or en configuration coplanaire sont déposées sur la surface de quelques films pour des éventuelles mesures électrique et photoélectrique. L'épaisseur des films dépendant de la solution utilisée, sont, généralement entre 100 et 500 nm. Pour obtenir une épaisseur de 1µm, des dépôts successifs ont été réalisés.



Figure (II.17): La solution après l'ajout du dernier réactifs (couleur transparente)



Figure (II.18): La solution, 7min après l'ajout du dernier réactifs (début de formation de PbS)



Figure(II.19): La solution 15min(a)et 1h (b) après de l'ajout du dernier réactif (pour (b) la couleur est devenue noir)



Figure(II.20): un film mince de PbS après 1h

II.4 Caractérisations des films élaborés

Les films élaborés sont soumis à un ensemble de techniques de caractérisation.

II.4.1 Mesures d'épaisseurs

Les épaisseurs des films élaborés sont mesurées à l'aide d'un profilomètre (figure II.21) placé sur un marbre anti-vibration. Pour ce faire, les substrats à recouvrir sont masqués sur une partie de leur surface. La marge laissée (figure II.20) après le dépôt permet de mesurer l'épaisseur de film. Le profilomètre, DAKTAK8, a une erreur systématique de 1-2nm, ce qui donne une précision de 1% sur des films de 200 nm.



Figure (II.21): Schéma de la tête de mesure du Profil mètre utilisé pour la mesure d'épaisseur des films

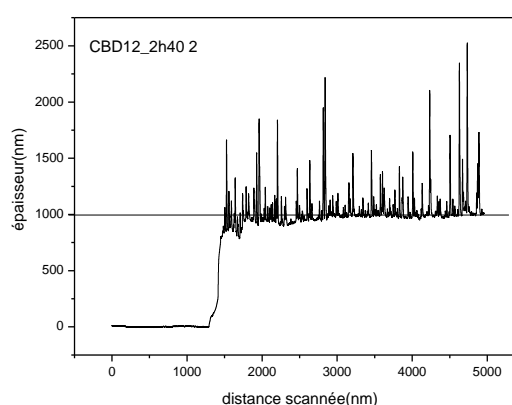


Figure (II.22): Exemple de mesure d'épaisseur d'un film par le profilomètre

II.4.2 Spectroscopie UV-VIS-NIR

La spectroscopie d'absorption optique est souvent utilisée pour mesurer la largeur de la bande interdite. De plus, elle constitue un indicateur rapide et simple sur la taille des grains, du fait, que la miniaturisation de la taille des grains, est principalement liée à l'augmentation de la bande interdite manifesté par le confinement quantique [61,62].

L'absorbance est donnée par :

$$A = \text{Log}_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (\text{où, } I, I_0 \text{ sont les intensités du rayonnement transmis et incident respectivement), la transmittance est donné par } T = \left(\frac{I}{I_0}\right) = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha t)}{1-R^2 \exp(-\alpha t)}.$$

Les conversions de T en A semblent être précises pour des échantillons ne présentant pas de réflexions, pour un milieu homogène et continu, comme le cas des solutions non turbides. Cependant, pour les films solides, il y a certainement de la

réflexion, à l'interface air/solide, qui souvent apparaît important, particulièrement, pour les films ayant un fort constant diélectrique(ou indice de réfraction), tel que les sels de plomb, PbS, PbSe et PbTe. Pour mesurer l'absorption réel du film, des mesures de réflexion sont nécessaires conjointement avec les mesures de transmittance [53]. Cette correction négligeant la réflexion sur l'interface film/substrat est donnée approximativement par : $T_{corr} = \frac{T}{1-R}$

Dans la plus part des cas, l'absence de la correction n'altérera pas beaucoup la forme des spectres optiques, en mesurant juste des valeurs erronés d'absorption. Par ailleurs, si l'absorption primaire est très faible, les corrections de réflexion sont cruciales, puisqu'il peut être masqué par ces effets (Figures II.23 et 24).

Le coefficient d'absorption est donné par la loi de Beer-Lambert:

$$I = I_0 \exp(-\alpha t)$$

La relation entre le coefficient d'absorption (Figure II.25) et l'énergie de la bande interdite à proximité du bord d'absorption est donnée par $(\alpha h\nu)^n = c(h\nu - E_g)$, où n=2 pour les films semi-conducteurs à transition directe et 0.5 pour celles ayant des transitions indirectes et c est un constant. Le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ doit nous donner une ligne droite (à proximité du bord d'absorption). La valeur de E_g correspond à l'extrapolation Zéro des $(\alpha h\nu)^2$.

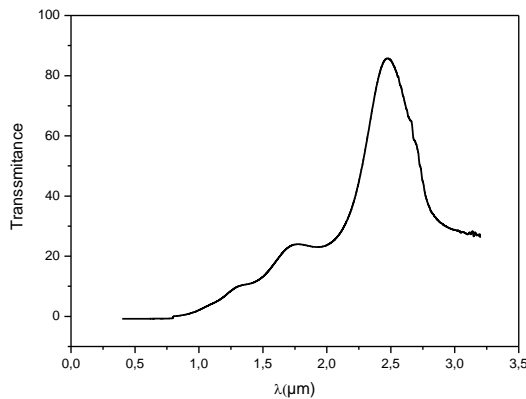


Figure (II.23): Transmittance d'un film PbS

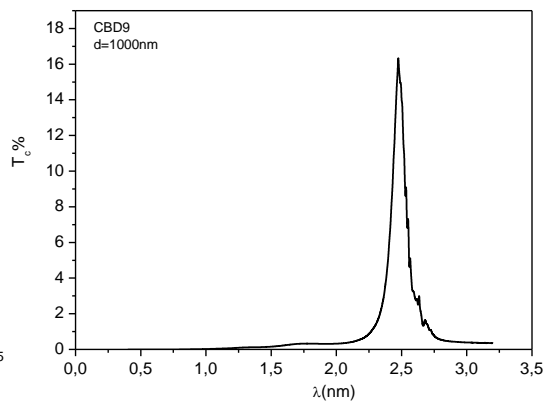


Figure (II.24): Transmittance corrigée d'un film PbS

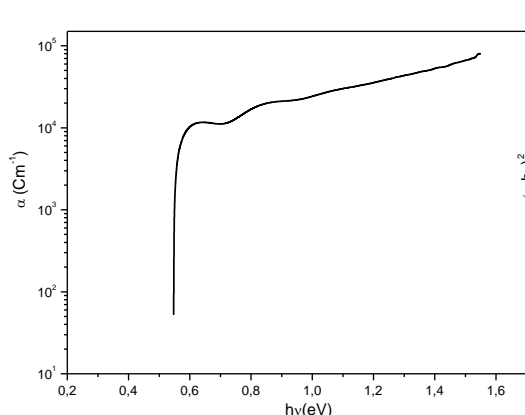


Figure (II.25): Coefficient d'absorption d'un film PbS

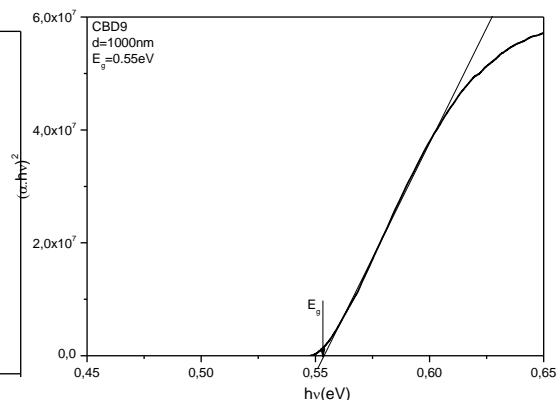


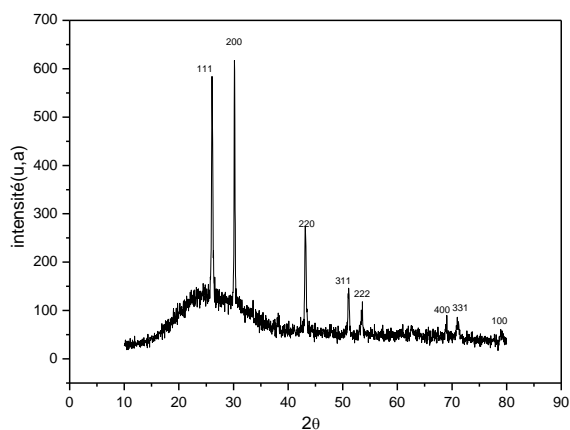
Figure (II.26): Mesure du gap électronique d'un film PbS

II.4.3 Diffraction des rayons X

Nous avons utilisé pour la caractérisation structurale, la diffraction des rayons X en mode Bragg-Brentano θ - 2θ . Elle consiste à tourner la source et le détecteurs de telle sorte que l'équation de Bragg $n \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \sin \theta$ reste toujours valable, la source avec θ et le détecteur avec 2θ . L'appareil utilisé est un diffractomètre Siemens D5000 (figure II.27) utilisant la raie Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$) en configuration θ - 2θ . L'identification des matériaux analysés s'appuie sur la comparaison des distances réticulaires mesurés avec les données de la littérature (Figure II.28). Les fichiers de références JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standard) recensent ces informations.



Figure(II.27): Diffractomètre Siemens D5000



Figure(II.28): Diffractogramme en mode θ - 2θ d'un film PbS

II.4.4 Spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) est une méthode non-destructive, qui fournit une information rapide sur la composition et la structure cristalline d'un film déposé.

Le spectromètre utilisé est un appareil de type « FTIR Bruker Vertex 70 » (figure II.29), il s'agit d'un dispositif à transformé de fourrier, couvrant le domaine spectral de l'infrarouge moyen de 4000 à 400 Cm^{-1} (2.5 - $25\mu\text{m}$), et lointain de 650 à 50 Cm^{-1} (15 - $200\mu\text{m}$), avec une résolution de 4 Cm^{-1} . Cet appareil doté d'un microscope pour analyse de surface, permet de faire des analyses à l'ambiante ou à basses températures (-196°C), sans et avec polarisation de la lumière incidente.

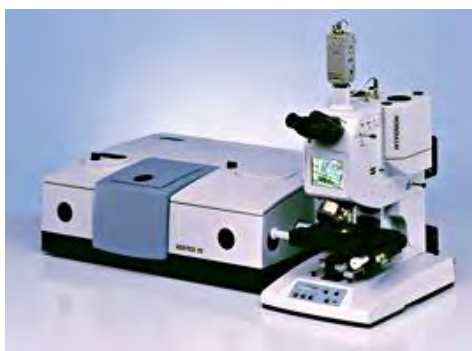


Figure (II.29): Image du FTIR Bruker Vertex 70 utilisé pour les analyses

L'analyse infrarouge permet l'observation des modes de vibrations intimes du réseau cristallin, et d'attribuer également la présence éventuelle d'impuretés telles que l'Hydrogène, l'Oxygène, le Carbone, l'Azote... tabulées dans la littérature.

II.4.5 Microscopie électronique à Balayage MEB

Les observations par la microscopie électronique à balayage présentées dans cette étude ont été effectuées sur un microscope JEOL-6400 F à émission de champ (figure II.30), permettant d'obtenir des grossissements allant jusqu'à $\times 200000$. La tension d'accélération des électrons est de 7 KeV, et la distance détecteur échantillon varie entre 9 à 14 mm. Les échantillons sont préalablement collés sur des plots métalliques à l'aide de la laque d'argent. Puis une liaison par la laque d'argent ou un autre film conducteur, entre le PbS et le support à travers le substrat (plot métallique de cuivre) est effectuées, afin d'éviter toutes accumulations de charges possibles sur l'échantillon pendant l'analyse. L'analyse élémentaire est assurée par un autre MEB de type JEOL 5800LV(Figure II.31).



Figure (II.30): Image du MEB JEOL-6400 F utilisé pour imager les films élaborés



Figure (II.31): Image du MEB JEOL 5800LV dédié pour l'analyse élémentaire (EDX)

II.4.6 Spectroscopie de photoélectron X (XPS)

Pour caractériser la surface de notre échantillon, nous avons utilisé la spectroscopie de photoélectron.

Le principe de l'XPS est le suivant : on envoie des électrons photons X d'énergie 1253.6 eV (source Mg) ou de 1486.6 eV (source Al) et on analyse l'énergie cinétique des électrons émis par l'échantillon. Cette technique permet de connaître les niveaux d'énergie occupés dans la matière (Figure II.33).

Le dispositif d'analyse utilisé est un équipement de type commerciales Leybold LHS11 (figure II.32). Le spectromètre comporte une source d'excitation X et un analyseur hémisphérique permettant de discriminer les photoélectrons en énergie. La détection à la sortie de l'analyseur est assurée par un multiplicateur d'électrons.

Cette technique permet de déterminer qualitativement et quantitativement des concentrations entre les différents éléments (Figure II.33), des informations précieuses sur les propriétés électroniques de surface (par la mesure des bandes de valences) et d'obtenir dans certains cas favorables, des informations sur les groupements chimiques (degrés d'oxydation).



Figure (II.32): Image du Leybold LHS11 utilisé pour les analyses XPS

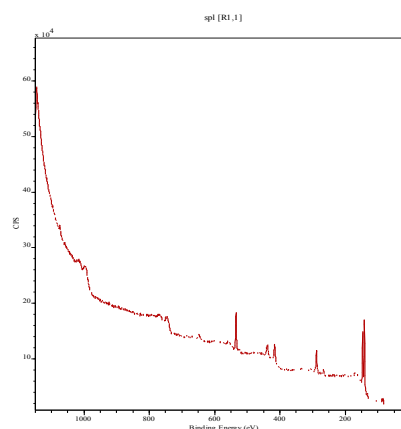


Figure (II.33): Spectre XPS d'un film PbS

II.4.7 Spectroscopie Raman

Le principe de la spectroscopie Raman consiste à envoyer une lumière monochromatique (une seule couleur et pas un mélange), un laser généralement, sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée. Par opposition à la diffusion Rayleigh (photons incidents et diffusés de même fréquence), la diffusion Raman résulte d'une interaction inélastique entre les photons incidents et les charges contenues dans le matériau.

Le processus mis en jeu est le suivant: les photons incidents sur l'échantillon sont détruits et leur énergie sert à créer des photons diffusés et à créer (processus Stokes) ou détruire (processus anti-Stokes) des vibrations dans l'échantillon étudié.

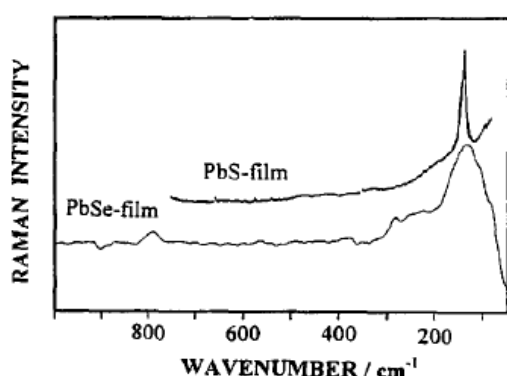


Figure (II.34): Spectres Raman des deux films de sels de plomb (PbS et PbSe)[61]



Figure (II.35): Image de spectromètre Raman Visible

L'énergie échangée au cours du processus entre photons diffusés et incidents correspond à une des énergies de vibration possibles du système étudié (figure II.34). L'ensemble des raies observées (spectres Raman) est donc caractéristique du matériau et plus précisément de sa structure électronique.

Nous utilisons ici un spectromètre Raman UV Jobin-Yvon (Figure II.35) avec un laser à Argon de 514nm, les spectres Raman ont été collectés avec un objectif X50 et résolution spectrale de 2cm^{-1} .

II.4.8 Mesure courant-tension

Pour les mesures électriques de nos films, nous avons utilisé une technique de deux pointes montées au Laboratoire Couches Minces et Interfaces (LCMI) de l'Université de Constantine (figure II.36), par le biais de cette méthode on remonte au calcul de la conductivité et par suite à la résistance, par la mesure du courant électrique traversant la couche induit par l'application d'une tension aux bornes de l'échantillon. Pour faire face à ces mesures, nous avons réalisé des structures

coplanaires sur nos échantillons, par le dépôt de deux électrodes en or (Au) séparés par une distance de quelques millimètres, via un pulvérisateur de type (Edward sputter caoter S150B). Le courant est mesuré à l'aide d'un picoampèremètre de type KEITHLEY 617 permettant de mesurer des très faibles courants allant jusqu'à 10^{-12} A.

Par la mesure des caractéristiques courant-tension $I=f(U)$, on peut remonter à la résistance via la relation reliant la conductivité et la résistance en connaissant l'épaisseur des films sous test.

$$\sigma = \left(\frac{L}{w \cdot d} \right) \left(\frac{1}{R} \right)$$

Avec

σ : la conductivité électrique du film.

R : la résistance.

W : la largeur de l'électrode

d : épaisseur du film à caractériser

L : distance entre les deux électrodes



Figure (II.36): Appareil de mesure $I(V)$ réalisé localement au LPCM/U.Constantine

II.4.9 Photoconductivité infrarouge

Pour la mesure de la photoconductivité, nous avons utilisé un banc de caractérisation du CRD-FN (Figure II.37). Il est composé d'une partie dynamique permettant de mesurer les performances en fonction de la fréquence du hacheur (chopper), et une partie spectrale, permettant de développer les performances en fonction de la longueur d'onde du rayonnement, et c'est la plus importante partie. Les deux parties sont reliées à une armoire de mesure composée d'un ensemble d'instrument à savoir ; analyseur de spectre, oscilloscope, multimètre, lock-in amplifieur. La polarisation du détecteur et des préamplificateurs est assurée par un générateur de tension et de courant stabilisé.

Les mesures sont disponibles manuellement comme automatiquement. Les mesures de performance sont présentées en détails au chapitre 4.

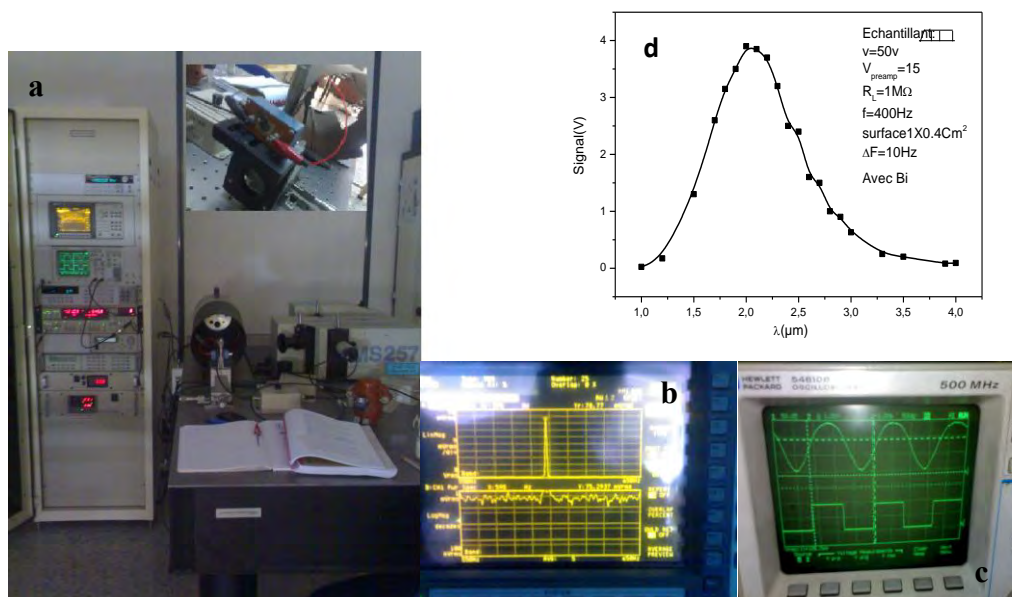


Figure (II.37): Banc de caractérisation des photo-détecteurs infrarouge: (a) image d'équipement (b) mesure du signal par l'analyseur du spectre (c) mesure du signal par l'oscilloscope, (d) tracé du signal manuellement en fonction de la longueur d'onde λ .

II.5 Référence:

- 1- J. Liebig. Ann, Pharmaz.14:134 (1835);
- 2- A. E. Rakhshani, A.S. Al-Azab, J. Phys. Condens. Matter. 12 (2000) 8745-8755;
- 3- C.Puscher.Dingl.J.190:421 (1869);
- 4- J. Emerson-Reynolds, J. Chem. Soc.45:162 (1884);
- 5- A. Rogalski, "infrared photon detectors", edition SPIE Press (1995);
- 6- J. Piotrowski and A. Rogalski, "High operating temperature infrared photodetectors", edit SPIE Press (2007);
- 7- M. Rezeghi,"Current status and future trends of infrared detectors",Opto-electronics Review, 6 (3), 155-194 (1998);
- 8- R. Dalven,"A review of semiconductors properties of PbTe,PbSe,PbS and PbO," Infrared phys. 9141-184 (1969);
- 9- J. O. Dimmock, I. Melngailis and A. J. Strauss, "Band Structure and Laser Action in PbSnTe", Phys. Rev. Lett, 16, 1193-1196 (1966);
- 10- Swapan K. Mandal, Arup Ratan Mandal, and Sangam Banerjee, Appl. Mater. Interfaces, 4, 205–209 (2012);
- 11- H. Zogg and J. John, "Lead chalcogenide on silicon infrared sensors arrays", Optoelectronics Review, 6, 37 (1998);
- 12- R. F. Egerton and C. Juhasz, Thin Solid Films, 4, 239-253 (1969);
- 13- H. RAhnamai and J. N. Zeme , Thin Solid Films, 74, 17-22 (1980);
- 14- Y. W. Tung and M. L. Cohen, Phys. Rev. 180, 823 (1969); Phys. Rev. B2, 1216 (1970) Phys. Lett. A 29, 236 (1969);
- 15- W. Tsang and M. L. Cohen, Phys. Rev. B3, 1254 (1971);
- 16- The Physics of Semimetals and Narrow Gap Semiconductors: Proceedings of the Conference held at Dallas, Texas, 20-21 March 1970, edited by D. L. Carter and R. T. Bates (Pergamon, New York, 1971), P303;
- 17- S. E. Kohn, P. Y. Yu, Y. Petroff, Y. R. Shen, Y. Tsang, and M. L. Cohen, Phys. Rev. B8, 1477 (1973);
- 18- M. Cardona and D. L. Greenaway, Phys. Rev. 133, A1685 (1964);
- 19- Razik NA. J. Mater. Sci. Lett, 7: 569(1988);
- 20- P. G. Etchegoin, I, M. Cardona, R. Lauck, R. J. H. Clark, J. Serrano, and A. H. Romero, phys. stat. sol. (b) 245, No. 6, 1125– 1132 (2008);
- 21- Szymunt, [Http://www.physics.Volpo.edu](http://www.physics.Volpo.edu);

- 22- Todd D. Krauss and Frank W. Wise, *Phys. Rev. Lett*, 76, 1376-1379 (1996);
- 23- Margaret M. Elcombe, *Proc. R. Soc. Lond. A* 300, 210-217 (1967);
- 24- W. Cochran, R. A. Cowley, G. Dolling and M. M. Elcombe, *Proc. R. Soc. Lond. A* 293, 433-451 (1966);
- 25- Voight W, Kinoshita S, *Annalen der Physik* 24, 1673 (1965);
- 26- Strakhov L. P, *Soviet Physics Solid State*, 11 (No. 11), 2492 (1970);
- 27- Baidakov L. A. et *al.*, *Soviet Physics Solid State* 3 (No. 6), 1083 (1967);
- 28- Jong-Soo Lee, Maryna I. Bodnarchuk, Elena V. Shevchenko, and Dmitri V. Talapin, *J. AM. Chem. Soc.*, 132, 6382–6391(2010);
- 29- J.Nelson Parada and George W.Pratt, "New model for vacancy states in PbTe", *Phys.Rev.Lett*, 22, 180, (1969);
- 30- J. Blowm, F. A. Kroger and H. J. Vink, *Rep. Bristol Conf. Defects Crystalline Solids*, 1954, p, 273. The Physical Society (1955);
- 31- F. A. Kroger, *The Chemistry of Imperfect Crystals*. John Wiley (1964), p. 494; p. 506; and p. 810;
- 32- A. Kobayashi, Y. Sato and M. Fujimoto, *Physics of Semiconductors: Proc. 7th Int. Conj, Paris, 1964*, edited by M. Hulin, p. 1257. Academic Press (1964);
- 33- A. J. Crocker, *J. Phys. Chem. Solids*. 28, 1903 (1967);
- 34- R. F. Brebrick and E. Gubner, *J. them. Phys.* 36, 1283 (1962);
- 35- T. L. Kovalchik and Iu. P. Maslakovets, *Soviet Phys. tech. Phys.* 1, 2337 (1957).
- 36- J. Bleom, *Philips Res. Rep.* 11, 273 (1956);
- 37- J. Bleom, *ibid.*, p. 300 and p. 326;
- 38- L. Esaki, P. J. Stiles and L. L. Chang, *Phys. Rev. Lett.* 20, 1108 (1968);
- 39- V. M. Simic and z. B. Marinkomc, *Infrared Physics*, Vol. 8, pp. 189-195(1968);
- 40- E. Pentia, L. Pintilie, T. Botila, I. Pintilie, A. Chaparro, C. Maffiotte, *Thin Solid Films* 434162–170(2003);
- 41- Judson Technologies Detector Offerings: [www. ht ds. fr/ doc/ optronique/ militaireAerospace/ JudsonOverview.pdf](http://www.htds.fr/doc/optronique/militaireAerospace/JudsonOverview.pdf);
- 42- D. E. Bode, *Physics of Thin Films*, edired by G. Hass and R. E. Thun, p. 275. Academic Press. (1966);
- 43- P.K. Nair, O. Gomezdaza, M.T.S. Nair, *Adv. Mater. Opt. Electron.* (1992) 139;
- 44- H. Hirata, K. Higashiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 44 (1971) 2420;
- 45- T.K. Chaudhuri, S. Chatterjes, *Proceedings of the International Conference on Thermoelectronics*, vol. 11, 1992, p. 40;

- 46- P.K. Nair, V.M. Garcia, A.B. Hernandez, M.T.S. Nair, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 24 (1991) 1466–1472;
- 47- Ileana Pop, Cristina Nascu, Violeta Ionescu, E. Indrea, I. Bratu, *Thin Solid Films* 307 (1997) 240–244;
- 48- A. Carrillo-Castillo , A. Salas-Villasenor , I. Mejia , S. Aguirre-Tostado , B.E. Gnade , M.A. Quevedo-López , *Thin Solid Films*, 520 (2012) 3107–3110;
- 49- H. Yan, Y. Zheng, R. Blache, C. Newman, S. Lu, J. Woerle, A. Fchetti, *Adv. Mater.* 20(2008) 3393;
- 50- R. Ramírez-Bon, F. Sánchez-Sinencio, G. González de la Cruz, O. Zelaya, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 2200;
- 51- C.A. Hoghart, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 64 (1951) 992;
- 52- V. Stancu, M. Buda, L. Pintilie, T. Botila, G. Iordache, *Thin Solid Films* 516 (2008)4301;
- 53- Gary. Hodes, *Chemical Solution Deposition of Semiconductors Films*, ed Marcel Dekker Inc, New York(2003);
- 54- P.K. Nair, M.T.S. Nair, A. Fernandez, M. Ocampo, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 22 (1989) 82;
- 55- B. Thangaraju, P. Kaliannan, *Semicond. Sci. Technol.* 15 (2003) 849;
- 56- Mingsong Wang, Sung Hong Hahn, Eui Jung Kim, Jae Seong Kim, Sunwook Kim, Chinho Park , Kee-Kahb Koo, *Thin Solid Films*, 516, 8599–8603(2008);
- 57- Cristina Nascu, Valentina Vomir, Ileana Pop, Violeta Ionescu, Rodica Grecu, *Materials Science and Engineering B*41, 235-240(1996);
- 58- M. Sasani Ghamsari, M.K. Araghi, S.J. Farahani, *Materials Science and Engineering B* 133, 113–116(2006);
- 59- P.K. Nair, M.T.S. Nair, V.M. Garcia, O.L. Arenas, Y. Pena, A. Castillo, I.T. Ayala, O. Gomezdaza, A. Sanchez, J. Campos, H. Hu, R. Suarez, M.E. Rincon, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 52, 313-344(1998);
- 60- I. Pintilie, E. Pentia, L. Pintilie, D. Petre, C. Constantin, and T. Botila, *J. Appl. Phys.* 78 (3), 1713-1718(1995);
- 61- V. Stancu, E. Pentia, A. Goldenblum, M. Buda, G. Iordache, T. Botila, *Romanian Journal of Information Science and Technology*, Vol (10), N°1, 53-66(2007);
- 62- E. Pentia, L. Pintilie, I. Matei, T. Botila, E. Ozbay, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* Vol. 3, No. 2, 525 – 530(2001).

*CHAPITRE III: Modélisation des détecteurs infrarouges à
sels de plomb*

III.1 Introduction

La modélisation des photo-détecteurs est d'une importance vitale pour comprendre ses propriétés et optimiser leurs conceptions. Les modèles analytiques développés ont été basés sur des structures idéalisées, en modes d'équilibre et hors équilibre. Pour des dispositifs avancés, ces modèles étaient insuffisants, et ils devraient être décrit par le modèle ambipolaire, surtout, en mode de fonctionnement hors équilibre.

Historiquement, le calcul du van Roosbroeck en 1953 [1] était le premier traitant le transport des porteurs en excès dans les semi-conducteurs ; il a dérivé une équation de transport des porteurs en excès, montrant la nature ambipolaire des mécanismes de diffusion, de dérive et de recombinaison. Rittner, en 1954 [2] a employé cette approche pour résoudre une équation unidimensionnelle de transport des trous et des électrons photo-produits dans les photoconducteurs. Ainsi, le modèle ambipolaire est considéré comme la route la plus ancienne pour la simulation et la modélisation des photo-détecteurs infrarouges.

La modélisation précise de telles architectures complexes de dispositif de photo détection, doit tenir en compte d'autres effets tels que le dopage, le gradient du gap; hétérojonction ; effets 2D et 3D, et les effets de surface, d'interfaces et de contacts. En outre, les effets de recombinaison en surface affectent beaucoup plus l'efficacité quantique du détecteur, plutôt, que la durée de vie des porteurs [3].

L'effet de recombinaison est habituellement décrit par la vitesse de recombinaison en surface, et modélisé en utilisant la formulation de Rittner, dans laquelle, il suppose que le rayonnement est complètement absorbé par la surface [2].

Pour expliquer le processus de la photoconductivité dans les détecteurs à base des films minces de sels de plomb, trois théories ont été proposées [4,5]. La première admet l'augmentation de la densité de porteur sous éclairage, le rôle d'oxygène est d'introduire des états pièges empêchant la recombinaison. Le deuxième mécanisme est basé principalement sur l'augmentation de la mobilité des porteurs libres dans le « modèle de barrière ». Il est supposé qu'une barrière de potentiel a été formée pendant l'activation par recuit sous atmosphère d'oxygène, aussi bien entre les grains qu'entre les régions n et p dans les films non homogènes. Le troisième modèle (généralement supposé comme théorie générale de la photoconductivité dans les films semi-conducteurs en général, et les sels de plombs en particuliers) a été proposé par

Petritz [6]. Dans leur revue, Bode a conclu que la théorie de Petritz fournit une plate forme rationnelle pour l'utilisation générale, quoique les mécanismes complexes dans les sels de plomb soient encore non résolus [4]. Plus tard, Espevik et al, fournissent un support significatif et complémentaire pour la théorie de Petritz [7].

Les matériaux PbS et PbSe sont particuliers parce qu'ils ont un temps de réponse relativement long affectant le gain significatif de photoconductivité. Il a été supposé que durant le processus d'activation, les films sont oxydés, en convertissant les surfaces exposées des films PbS et PbSe au PbO ou à un mélange de $PbO_xS(Se)_{1-x}$, en formant une hétérojonction à la surface (figure 3) [8]. L'oxyde d'hétéro-interface produit les conditions de piégeages des porteurs minoritaires ou bien la séparation des porteurs majoritaires manifesté par l'augmentation de leurs durées de vie. Comme on a mentionné auparavant, sans l'étape d'activation (oxydation), les sels de plomb ont des petites durées de vie et de faibles réponses [9].

Ce chapitre est réservé à la présentation de différentes approches physique proposées pour l'interprétation de la photoconductivité dans les sels de plomb. Un détail particulier est porté sur notre modèle de surface, les résultats théoriques qui en découlent et sa comparaison avec la littérature.

III.2 Les différents modèles utilisés pour l'interprétation de photoconduction dans les sels de plomb

La supériorité des performances des photo-détecteurs à base de sels de plomb dans la plage de longueur d'onde (1-3 μ m) par rapport à tout les autres détecteurs, à l'ambiante, et malgré leurs nature poly cristalline, a poussé les chercheurs de différentes décennie de dégager des interprétations, en se basant sur différentes point de vue physique, à savoir l'interaction se produise dans les grains, les joints de grains, ou /et dans les deux ensembles.

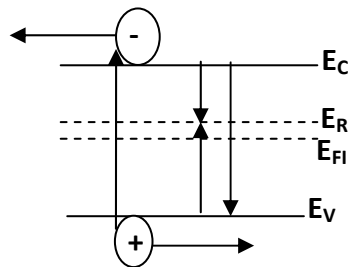
Le rôle d'oxygène est décisif pour rendre les films photoconducteurs. Tel qu'ils sont déposés, sans oxydant ni recuit à l'air libre, les films ne sont pas photoconducteurs, en ajoutant des oxydants spécifiques, ces films deviennent photoconducteurs, les recuits à l'air libre, augmentent en plus ces performances.

Tout les modèles admet que le rôle principal d'oxygène est d'introduire des centres pièges aux porteurs minoritaire, et augmente par la suite la durée de vie des porteurs majoritaires, le rôle de barrière est d'augmenter un peut plus la mobilité des porteurs majoritaires, en le minimisant par piégeage des porteurs minoritaires. Donc,

les photoconducteurs infrarouges à sels de plomb sont des composants à porteurs majoritaires.

a. Modèle intrinsèque ou de Recombinaison

Dans ce modèle, le nombre des électrons et de trous est pratiquement le même ; cette condition est achevée par la compensation dans les processus d'activation. Les trous et les électrons sont recombinés directement ou via un centre de recombinaison. Dans les deux cas, la durée de vie des électrons et de trous soit égale. Dans ce modèle, le maximum de réponse est atteint par la minimisation de la concentration intrinsèque de porteurs, par compensation, et aussi, par l'augmentation de la durée de vie des paires (é-h).



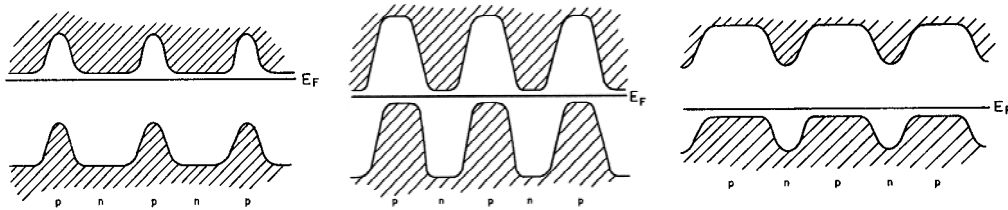
Figure(III.1) : schéma du principe du modèle intrinsèque

L'action du sensibilisateur (activateur) devrait guider les électrons hors la bande de conduction et hors tous pièges situés dans la moitié supérieure de la bande interdite.

Ce modèle est applicable seulement aux monocristaux .Il ne considère que les grains, mais ignore les joints de grains, les zones de charge d'espace et les barrières d'oxydes.

b. Modèle de barrière

Ce modèle prend en compte les zones de charges d'espaces dans les grains et néglige l'effet des barrières d'oxydes dans les joints de grains. Les films sont essentiellement de type n , l'exposition à l'oxygène les converti on type p . il est postulé que ceci produit une série de jonction pn, à laquelle les propriétés du film sont attribuées. La plus complète analyse de ce modèle est rapporté par Slater [10] et Rittner[11].



Figure(III.2): schéma du principe du modèle de barrière

Sous l'action du rayonnement, des paires électrons-trous seront formé, ces extra électrons dans la région de type n ou extra trous dans la région de type p neutralisera quelques charges d'espace produisant la barrière. Cependant, la barrière est abaissée et la conductivité sera augmentée.

Le traitement des films PbS initialement de type n avec des accepteurs de soufre, d'oxygène ou avec les halogènes, converti ces films en type p .

Supposant que les oxydants diffusent à l'intérieure du film et atteignant les joint de grains, une surface de type p est développée sur un volume de type n (sans oxydation, les films sont de type n).

En général, les impuretés réduisent la durée de vie des porteurs minoritaires en fonctionnant comme centre de recombinaison.

Sur la base de ce modèle, il est impossible de comprendre la différence dramatique entre le rôle d'oxygène comme agent sensibilisant et de sulfure et halogènes.

c. Modèle d'oxyde

Ce modèle prend en compte la barrière d'oxyde entre les joints de grains où l'absorption aura lieu [12]. Le changement de la résistance est relié au changement de la barrière de potentiel qui dépend de la densité de charge de cette barrière d'oxyde. Cependant, il y a une bonne corrélation entre la longueur d'onde de coupure des photoconducteurs PbS et l'énergie de la bande interdite intrinsèque des cristaux PbS [13 ,14].

Ceci indique que l'absorption s'effectue dans les grains et pas dans la barrière d'oxyde, et par la suite ce modèle a été rejeté [6].

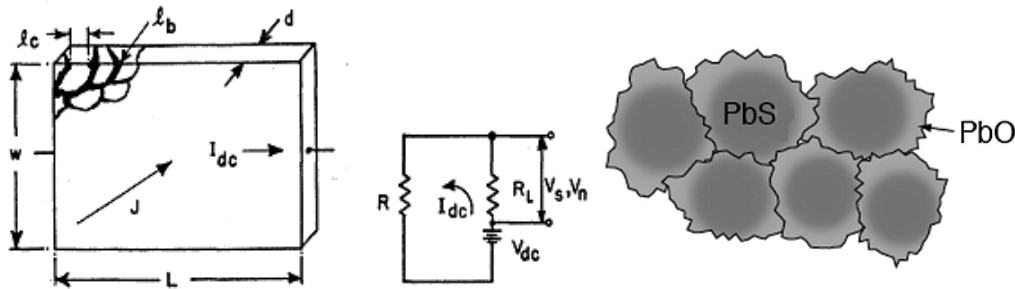
d. Modèle de R.L.Petriz ou modèle globale

C'est un modèle combinatoire entre le modèle intrinsèque et le modèle d'oxyde. Les grains sont en sels de plomb, alors que les joints de grains sont en oxyde de plomb ou sels de plomb. Les régions de zones de charges d'espace sont présentes aux surfaces des grains. La durée de vie des paires (é-h) est partiellement déterminée

par les états de surface tandis que la résistivité est fortement affectée par la barrière de potentiel au niveau des joints de grains.

Ce modèle suppose que le photo-effet primaire est l'absorption du rayonnement, ainsi que la production des paires (é-h) dans les grains (cristallites). Le changement de la conductivité provient du changement de la concentration des porteurs de charge majoritaires à l'intérieure des grains et par la réduction de la barrière de potentiel entre les grains.

Le fait que la conduction est assurée par les porteurs majoritaires, ne signifie pas que les porteurs minoritaires ne jouent aucuns rôles dans les mécanismes de photoconductivité, des travaux théoriques et expérimentaux montrent que c'est le piégeage des porteurs minoritaires qui augmente la durée de vie des porteurs majoritaires [15]. En revanche, la contribution directe des porteurs minoritaire dans le courant est négligeable.



Figure(III.3) : Schéma du principe du modèle globale

Les propriétés observables de la photoconductivité des films représentent les résultats moyens des propriétés de la plupart des grains (cristallites) ; il y a environ 10^8 grains par centimètre carré de surface de film. Toutes les quantités utilisées dans ce modèle représentent des valeurs moyennes à travers tous les grains.

La résistivité totale de la barrière et de grain en série est donnée par $\rho = \rho_b + \rho_c$ où ρ_b et ρ_c signifie barrière et cristal respectivement. Une comparaison entre les données de résistivité dans les films poly cristallines [16, 17,18] et les monocristaux de PbS [19] montre que $\rho_b \gg \rho_c$. pour développer une expression macroscopique de conductivité, on doit négliger ρ_c par rapport à ρ_b et écrire la relation courant-tension de la barrière comme suit :

$$j = Mpe \frac{-q\phi}{kT} \left(e^{\frac{qAV_b}{kT}} - 1 \right) \quad (3.1)$$

Où j est la densité de courant, q , p sont la charge d'électrons et la concentration des porteurs majoritaire (ici les trous) dans les grains, ϕ la hauteur de la

barrière de potentiel par rapport au maximum de la bande de valence, k constante de Boltzman, T la température absolue, ΔV_b la chute de tension à travers la barrière et M est un paramètre indépendant de ϕ mais dépend de la nature spécifique de la barrière. Pour des barrières d'épaisseurs 5 à 20Å, la théorie des électrons chauds doit être appliquée, pour laquelle, $M = qv_{therm}$, où v_{therm} représente la vitesse thermique des trous. A cause de plusieurs barrières dans le film, la chute de potentiel à travers n'importe quelle barrière est petite en comparaison avec q/kT ; donc

$$j = Mpe^{\frac{-q\phi}{kT}} \frac{q\Delta V_b}{kT}$$

Supposant qu'il y a N_1 grains en séries, ΔV_b est relié à la tension total appliquée à travers le film par : $\Delta V_b = \frac{V_1}{N_1} = \frac{V_1}{n_1 L}$ (3.3)

Où n_1 est le nombre de grains par centimètre de longueur du film, et L la longueur du film dans la direction du courant (figure (III.1)). Pour des cristallites de 10^{-4} cm de taille, et en négligeant l'espace occupé par les joints de grains. En utilisant (3.2) et (3.3), le courant total est :

$$i = jwd = Mpe^{\frac{-q\phi}{kT}} \frac{qVwd}{Ln_1 kT} \quad (3.4)$$

Où w et d sont la largeur et l'épaisseur du film respectivement (figure(III.1)), le champ électrique macroscopique, la conductivité et la résistance sont définies par

$$E = \frac{V}{L}, \quad \sigma = \frac{j}{E}, \quad R = \frac{L}{\sigma wd} \quad (3.5)$$

En remplaçant (3.4),(3.5) dans (3.6) on trouve

$$\sigma = qp\mu e^{\frac{-q\phi}{kT}} \quad \text{où} \quad \mu = \frac{M}{n_1 kT} \quad (3.6)$$

Où le terme $e^{\frac{-q\phi}{kT}}$ dans σ fournit la caractérisation essentiel de la barrière.

L'équation (3.6) peut être réécrite comme suit :

$$\sigma = qp\mu^* \text{ où } \mu^* = \mu e^{\frac{-q\phi}{kT}} \quad \text{Où bien comme} \quad (3.7)$$

$$\sigma = qp^* \mu \text{ où } p^* = pe^{\frac{-q\phi}{kT}} \quad (3.8)$$

L'équation (3.7) indique que tous les trous des grains participent aux processus de conduction, mais avec une mobilité réduite μ^* . Alors que l'équation (3.8) indique

que seulement la portion p^*/p des porteurs du grain participe effectivement aux processus de conduction.

La variation de la conductivité sous éclairage est donnée par

$$\Delta\sigma = q\mu^*(1 + B)\Delta p \quad (3.9)$$

où B caractérise l'effet relatif de la modulation de barrière sur la conductivité en comparaison avec le changement de la concentration des porteurs de charge. Il est donné par

$$B = \frac{\frac{\Delta\mu^*}{\mu^*}}{\frac{\Delta p}{p}} \quad (3.10)$$

Pour $B=0$, l'effet de barrière est négligeable, alors que pour $B \gg \gg 0$ le changement de conductivité est principalement due à la modulation de barrière de potentiel.

La réponse spécifique est donnée par [6] : $R_S = \frac{\Delta\sigma}{4\sigma}$ (3.11)

La méthode ordinaire pour mesurer R_S est présentée dans la figure (III.3). Le signal en volt V_S à travers la résistance de charge R_L , représente la mesure de R_S selon l'équation

$$R_S = \left(\frac{V_S}{V_{dc}} \right) \left(\frac{(R+R_L)^2}{4RR_L} \right) \quad (3.12)$$

Où V_{dc} est la tension de polarisation.

e. Interprétation de la photoconductivité dans les films PbS

Espevik et al [7], après une analyse expérimentale des films PbS déposés par bain chimique, utilisant les mesures d'effet Hall, de puissance thermoélectrique, conductivité en obscurité et sous éclairage, sous différentes températures pour des films standards et oxydés (activés), ont proposé un modèle basé sur l'effet d'oxydant:

L'effet de l'addition d'oxydant dans la composition du Bain chimique a pour rôle de :

- Diminuer la taille des grains ;
- Diminuer la conductivité à l'obscurité des films;
- Produire un centre d'activation pour la photoconductivité à 0,22eV au milieu du gap, en addition où en remplacement d'un centre moins active, localisé à 0,13eV sous la bande de conduction des films standard.

- Fournir un mécanisme adapté aussi bien à l'augmentation de la mobilité par la photo-excitation que par la photo-adsorption d'oxygène.

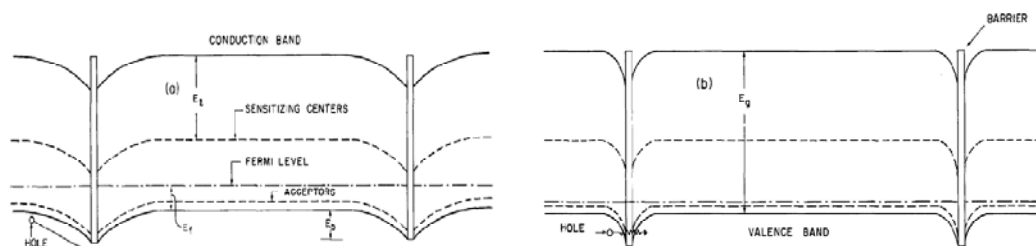
Les mesures de conductivité à l'obscurité et leur petite mobilité activée thermiquement ont été identiques pour les films standards et oxydés. Cependant, les mécanismes d'activations dans les films activés, n'impliquent pas le changement de la structure, et les mécanismes de conductivité électriques, en comparaison avec les films standards.

La photoconductivité des films activés (oxydés), provient principalement de l'augmentation de la concentration de porteurs, due à l'effet du centre localisé à 0,22eV sous le minimum de la bande de conduction. Néanmoins, une petite contribution due à l'augmentation de la mobilité des porteurs sous éclaircissement peut être présent.

La figure (III.4) représente ce modèle pour une structure de bande des grains et joint de grains des films PbS. Il est supposé que les barrières de 0,08eV de hauteurs sont associées aux joints de grains. Le transport des trous libre traversant les barrières est pris en charge principalement par :

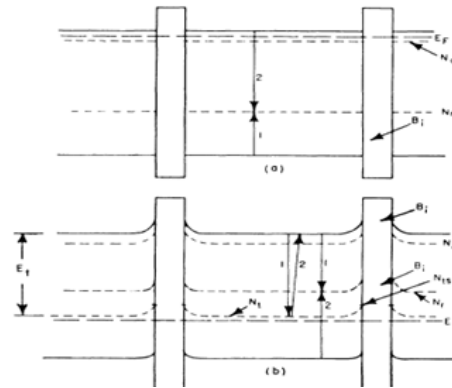
1. L'excitation thermique à travers la barrière pour les hautes températures ;
2. L'effet tunnel à travers la barrière pour les basses températures.

Lorsque les paires (é,h) sont créés par l'éclaircissement, les électrons sont piégés par les centres localisés au voisinage des grains, ayant un caractère donneurs, les zones de déplétion associées au grains seront réduites et le coefficient de transmission sera augmenté. L'adsorption de l'oxygène produit des trous libres, et n'affecte pas leurs mobilités tant que l'adsorption est limitée à la surface libre. Si l'oxygène adsorbé est diffusé à l'intérieur de films, le piégeage d'électron diminue la zone de déplétion associé au joint de grains, et par suite, l'augmentation de la mobilité des trous.



Figure(III.4) : schéma représentant le diagramme de bande des films PbS [7]

Egalement, il est possible que le piégeage des électrons sur les pièges d'interface N_{ts} produise une amplification secondaire à travers l'abaissement de la barrière de potentiel des joints de grains [20].



Figure(III.5) : schéma représentant les niveaux d'énergie des films PbSe : (a) standard, (b) Oxydés, (c) Niveaux d'énergie de la surface libre des films oxydés [20]

III.3 Position du problème

Les cellules photoélectriques des anciens versions de missiles à guidage infrarouge passive sont des détecteurs infrarouges à semi-conducteurs exploitant la photoconduction comme mécanisme de détection, le matériau sensible le plus utilisé était le PbS caractérisé par une meilleure détectivité dans la plage des longueurs d'ondes $\{2- 4\mu\text{m}\}$, à l'ambiante. Ces cellules ont été utilisées pour guider des missiles passivement vers des cibles chaudes, représentées par les bâtiments de guerres, des engins en vol et sur terre, émettant dans la plage des longueurs d'ondes s'étalant de 2 à $10\mu\text{m}$. Les analyses et les caractérisations effectuées sur des cellules détectrices défectueuses, ont révélées la défektivité de la surface du semi-conducteur (rugosité, adsorption et dégradation des contacts ohmiques en or) [21]. Cette situation nous a conduit à mettre en jeu un modèle physique permettant de faire une liaison entre la surface et la défaillance du composant détecteur.

De plus, dans la technologie planaire le courant de la photoconduction est un courant de surface, cette surface altère beaucoup l'efficacité quantique (réponse) et joue un rôle important sur le bon fonctionnement du détecteur. En fait, pratiquement, après chaque étape de procédé de fabrication des composants, il y a une étape de nettoyage, car, chaque défaut peut être à l'origine de la défaillance d'un composant ou circuit.

III.4 Surface libre d'un semi-conducteur

Dans le modèle des bandes d'énergie d'un corps solide, d'un semi-conducteur en particulier, établi pour une structure périodique et infinie, la surface d'un semi-conducteur constitue une discontinuité localisée dans l'espace par rapports aux états électroniques de volume (bande de conduction et bande de valence). La présence de la surface et sa nature chimique constitue un défaut intrinsèque jouant un rôle important sur les durées de vie des composants (schéma). A ces défauts intrinsèques s'ajoutent des défauts extrinsèques d'adsorption, d'oxydation et de déformation du réseau cristallin.

III.5 Théorie

L'équation qui régit la dynamique des porteurs dans un semi-conducteur est l'équation de Boltzmann, donné par

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{q \cdot \vec{E}}{\hbar} \cdot \text{grad}_{\vec{k}}(f) + \vec{v} \cdot \text{grad}_{\vec{r}}(f) = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_c \quad (3.13)$$

Celle-ci repose sur l'évolution de la fonction de distribution f , qui est la probabilité de présence d'une particule au point (r,k) de l'espace de phase à l'instant t . Le second terme du premier membre tient compte de la force de coulomb dans un champ E , le troisième terme des forces de diffusion résultant des gradients de concentration. Le second membre rend compte des collisions avec le réseau cristallin. Cette fonction est valable tant que n'intervient pas les effets quantiques (zone actifs supérieur à la longueur de Debroglie des électrons). À cette équation s'ajoutera les équations de Maxwell pour la détermination des champs qui exercent des forces sur les électrons. Une telle description serait très lourde à manipuler. Généralement, on a recours à des équations nettement plus globales. Les premières équations sont les équations de continuité que l'on peut dériver de l'équation de Boltzmann on intégrant la fonction de distribution sur tous les états k et en séparant tous les électrons.

$$\frac{\partial n}{\partial t} - \frac{1}{e} \nabla \cdot \mathbf{J}_n = G_n - R_n \quad (3.14)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{1}{e} \nabla \cdot \mathbf{J}_p = G_p - R_p \quad (3.15)$$

Les équations de densité de courant

$$\mathbf{J}_n = e \cdot \mu_n n \mathbf{E} + e D_n \nabla n \quad (3.16)$$

$$\mathbf{J}_p = e \cdot \mu_p p \mathbf{E} - e D_p \nabla p \quad (3.17)$$

$$\mathbf{J}_{cond} = \mathbf{J}_n + \mathbf{J}_p \quad (3.18)$$

Et les équations de maxwell données par

$$\nabla D = \rho \quad (3.19)$$

$$\nabla B = 0 \quad (3.20)$$

$$\nabla \wedge H = \mathbf{J}_{cond} + \frac{\partial D}{\partial t} \quad (3.21)$$

$$\nabla \wedge E = -\frac{\partial B}{\partial t} \quad (3.22)$$

Dans la plupart des problèmes de transport dans les semi-conducteurs, les longueurs d'ondes correspondant aux fréquences pertinentes, sont beaucoup plus grandes que la taille du dispositif, et les champs magnétiques ne jouent aucun rôle. Pour ce cas, seule l'équation décrivant la loi de poisson sera prise en compte.

Les équations énoncées ici forment la base de la description des dispositifs à semi-conducteur classique, ce qui veut dire, presque tous les dispositifs électroniques (transistors, diodes,..) et optoélectroniques (détecteurs, émetteurs, modulateurs..).

III.6 Méthodologie

Explorer les performances de détection, telle que la détectivité et la réponse spectrale, revient à calculer la quantité des paires électrons trous Δn (qui représente le signal analogique à traiter) produite par l'interaction photon IR- matière.

La photoconduction exploite l'augmentation de la conductivité électrique du semi-conducteur résultant de la création des paires (é.h) sous éclairement. Cette conductivité dépend de la densité de charge photo crée, la mobilité de ces charges, et la température.

Les variations de Δp et Δn entraînent l'augmentation de la conductance du barreau SC et par suite du courant, cette variation est donnée par

$$\Delta \sigma = e \mu_n \Delta n + e \mu_p \Delta p. \quad (3.23)$$

La conductance est donnée par
$$\int_v \Delta \sigma \, dx dy dz \quad (3.24)$$

Dans la mesure où l'éclairément est uniforme dans le plan xy , l'intégrale de volume se ramène à une intégrale sur z

$$\Delta g = \frac{Z\mu_n e}{l} \int_0^d \Delta n(z) dz \quad (3.25)$$

Le photo-courant égal : $I_{ph} = \Delta g \cdot V$ (3.26)

Le gain est donné par $G = \frac{I_{ph}}{q\eta\phi_b A}$ (3.27)

Où $q\eta\phi_b A$ est le photo-courant primaire [22].

La réponse est donné par :

$$R = \frac{R_0}{\sqrt{1+(2\pi f\tau)^2}} \quad (\text{A/W}) \quad (3.28)$$

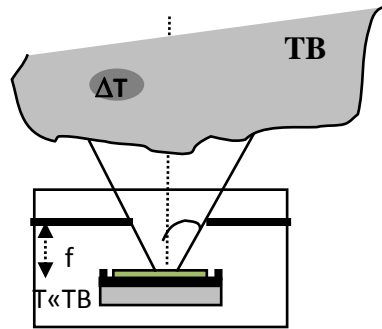
Où R_0 est donné par :

$$R_0 = \frac{I_{ph}}{P_{inc}} \quad (\text{A/W}) \quad \text{or} \quad R_0 = \frac{V_{ph}}{P_{inc}} \quad (\text{V/W}) \quad (3.29)$$

f est la fréquence de modulation et τ la constante du temps (durée de vie des porteurs libres) ($\tau = L^2_p/D_p$)

La puissance du rayonnement incident est donné par $P_{INC} = \Phi_s A h \nu$, ou A est la surface du matériau, $h\nu$ est l'énergie du photon incident et Φ_s est le flux du rayonnement incident en (photon/cm².s).

III.7 Modèle adopté



Figure(III.6) : Schéma phénoménologique du model

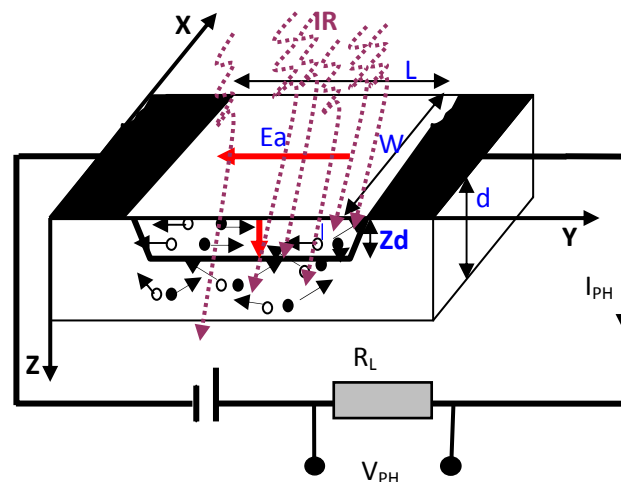
Le flux du rayonnement incident décrit par la loi de Planck interagit avec le matériau par la génération des paires électron-trou, les porteurs minoritaires qui sont ici les électrons sont piégés par les pièges d'oxygène localisés au joint de grains où à l'intérieur des grains, la densité des porteurs majoritaires (les trous) photo créés représente le signal analogique à traiter, ces porteurs sont dirigés vers les contacts par

l'application d'un champ électrique transversal et forment par suite un courant ou une tension (circuit fermé ou ouvert).

Dans le but d'explorer le rôle de la déféctuosité de la surface libre du matériau sur les performances de détection, nous avons adopté un modèle dite de surface.

III.7.1 Analyse et hypothèses du modèle

Dans les semi-conducteurs, les défauts sont généralement chargés, induisant une courbure des bandes dans le diagramme énergétique. En conséquence, une barrière de potentiel est formée sous la surface libre du semi-conducteur, le champ électrique interne sépare les porteurs de charges en deux directions opposées, et crée une zone vide de porteur. Les porteurs majoritaires, créés par l'irradiation, ont deux sorts, soit, ils sont balayés par le champ électrique extérieur et contribuent à la génération du photo-courant, soit ils se recombinent sur les états de surface et de volume et contribuent à l'augmentation du bruit.



Figure(III.7) : schéma représentatif du modèle de surface

Les postulats de l'analyse sont les suivants :

- Les propriétés observables de la photoconductivité des films représentent les résultats moyens des propriétés de la plupart des grains (cristallites). Toutes les quantités utilisées dans ce modèle représentent des valeurs moyennes à travers tous les grains ;
- La variation de la mobilité à travers les joints de grains est négligeable ;
- Les défauts de surface sont caractérisés par une densité N_t , et un niveau unique d'énergie E_t localisé dans la bande interdite ;

- Les états de surface ont un caractère donneur pour le type p et accepteur pour le type n ;
- La recombinaison sur les états de surface est contrôlée par la théorie de Schokley-Read-Hall ;
- Les coefficients de captures des électrons et des trous sont identiques ;
- Le pseudo niveau de Fermi des porteurs majoritaires est constant ;
- L'éclairement est uniforme et permanent;
- La transition est intrinsèque (bande à bande).

Pour illustrer la procédure de calcul suggéré de ce modèle, le matériau polycristallin est supposé un pseudo-monocristal en négligeant l'effet de barrière de joint de grain sur les propriétés observables de photoconductivité, en supposant que le matériau est un semi-conducteur de type p à gap direct (PbS) avec une concentration de dopage N_a .

La charge absolue à la surface est :

$$Q = e \cdot Z_d \cdot N_a = e \cdot N_t \cdot (1-f) \quad (3.30)$$

Donc

$$Z_d = \frac{N_t}{N_a} (1 - f) \quad (3.31)$$

Avec Z_d est la longueur de la région de déplétion, f est la probabilité d'occupation d'un niveau donneur donnée par

$$f = \frac{\Delta n(0) + n_0 + n_i \exp\left(\frac{E_T - E_t}{kT}\right)}{\Delta n(0) + n_0 + \Delta p(0) + p_0 + 2n_i \cosh\left(\frac{E_i - E_t}{kT}\right)} \quad (3.32)$$

ou $\Delta p(0), \Delta n(0)$ sont les concentrations d'excès de trous et d'électrons à la surface respectivement, et n_i la densité intrinsèque de porteurs.

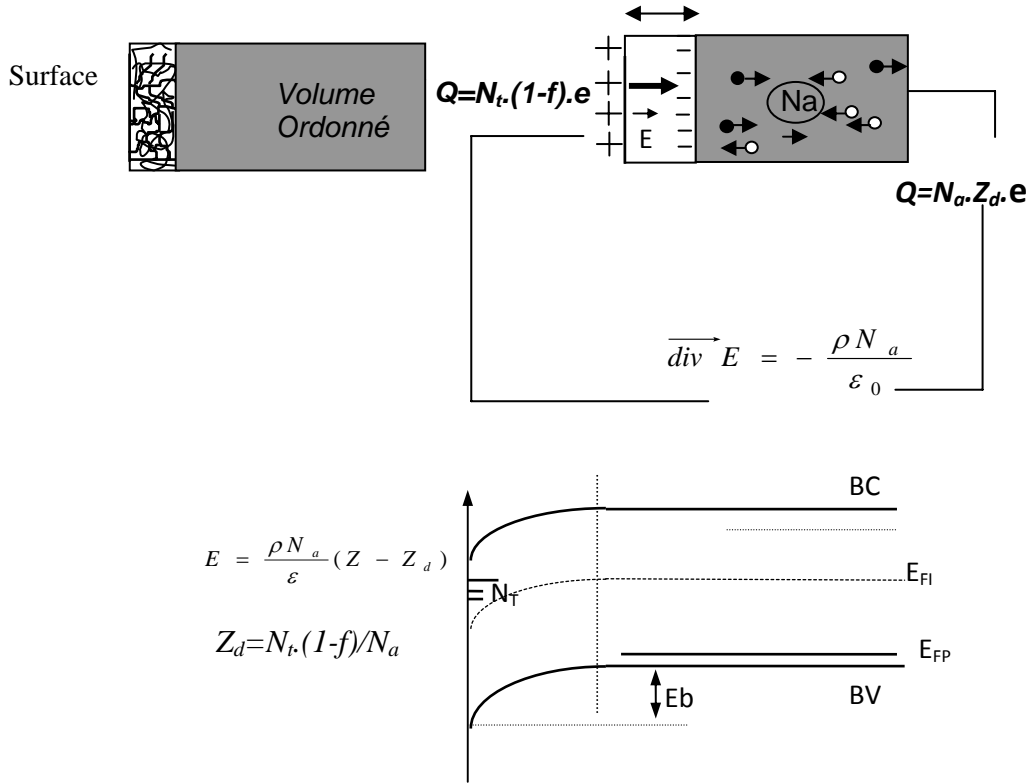
Les concentrations des électrons et des trous à la surface sont donné par :

$$n_0 = \frac{n_i^2}{N_a} \exp\left(\frac{E_b}{kT}\right) \quad (3.33)$$

$$p_0 = N_a \exp\left(-\frac{E_b}{kT}\right) \quad (3.34)$$

$$\text{La hauteur de barrière est donnée par : } E_b = \frac{eN_A}{2\epsilon} Z_d^2 \quad (3.35)$$

La hauteur de barrière dépend du niveau d'excitation via Z_d (ce qui nécessite un calcul self consiste).



Figure(III.8): Schémas représentant l'analyse de la surface libre

En utilisant les postulats cités auparavant, l'ensemble des équations de la théorie (III-3) devient

$$\nabla J = G(z) - R(z) \longrightarrow Di \vec{v} \vec{j} = G(z) - R(z) \quad (3.36)$$

$$\vec{J}_n = -D_n \vec{g} rad (\Delta n) - \Delta n \mu_n \vec{E} \quad (3.37)$$

$$\vec{J}_p = -D_p \vec{g} rad (\Delta p) + \Delta p \mu_p \vec{E} \quad (3.38)$$

$$\vec{J}_{cond} = \vec{J}_n + \vec{J}_p \quad (3.39)$$

$$\nabla D = \rho \longrightarrow \nabla E = \frac{\rho}{\epsilon} \quad (3.40)$$

Une telle démarche pour résoudre ce problème est de lineariser cet ensemble d'équations en utilisant la méthode des différence finie ou les éléments finis en arrivant à des équations concernant la loi de poisons et de continuité sous forme matricielle $AB=C$ avec A vecteur, B matrice et C vecteur

Notre démarche consiste à résoudre analytiquement l'équation de continuité à la fois dans la zone de déplétion (conséquence des états de surfaces et propre à notre

modèle) et dans la zone neutre de semi-conducteur via des conditions aux limites appropriées. Notant que le paramètre cherché est la concentration des porteurs de charges en excès générés par l'absorption du rayonnement électromagnétique (infrarouge).

La distribution des porteurs en excès est contrôlée par l'équation de continuité ayant la forme classique suivante :

$$Di \vec{\nu} \vec{j} = G(z) - R(z) \quad (3.41)$$

Où J est le flux de porteurs est R(z) est le taux de recombinaison local, le taux de génération G(z) respectivement.

La détermination de la densité des porteurs passe par la résolution de cette équation à la fois dans la zone déserte et dans la zone neutre avec des conditions aux limites appropriées en négligeant la recombinaison dans la zone déserte.

III.7.2 Fonction de génération

Le taux de génération est le nombre de paires (é-h) créé par unité de temps et de surface, il est donné par [23]

$$G(z) = \eta \phi_s (\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}) \quad (3.42)$$

Pour avoir le taux de génération total par unité de temps et de volume on divise l'équation précédente par la profondeur de pénétration ($t=1/\alpha$)

$$G(z) = \frac{\eta \phi_s}{t} (\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}) \quad (3.43)$$

Avec le flux de rayonnement incident donné par $\phi_s = \phi_b e^{-\alpha z}$, ou ϕ_b est l'émittance spectrale du corps noir donné par la loi de Plank (chapitre1), α est le coefficient d'absorption donné par les relations empiriques.

$$\alpha (h\nu) = \beta (h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{Pour } h\nu > E_g \text{ et } \beta = (1-2)10^4 \text{cm}^{-1} \quad (3.44)$$

$$\alpha (h\nu) = \beta' \exp \left\{ \frac{h\nu - E_g}{kT} \right\} \quad \text{Pour } h\nu < E_g \text{ et } \beta' = 600 \text{cm}^{-1} \quad (3.45)$$

η est l'efficacité quantique donnée par [3,23] :

$$\eta = \frac{(1-r) \cdot [1 - \exp(-\alpha d)] \tau_{eff}}{1 - r \cdot \exp(-\alpha d) \tau} \quad (3.46)$$

ou la durée de vie effective est donnée par [24]

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau} + \frac{2}{\tau_s \cdot d} \quad (3.47)$$

Avec τ est la durée de vie en volume et τ_s la durée de vie en surface.

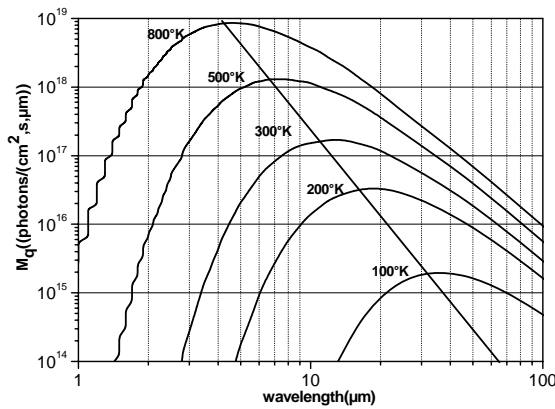


Figure (III.9) : L'émittance spectrale en fonction de T

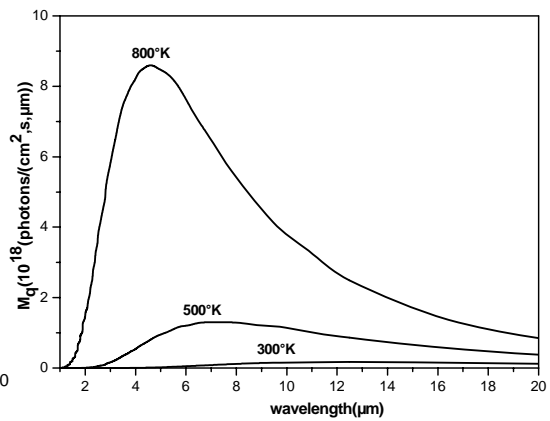


Figure (III.10) : L'émittance spectrale en fonction de T

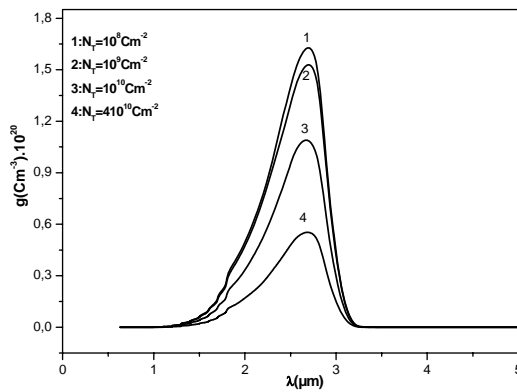


Figure (III.11) : la fonction de génération en fonction de λ pour différente Nt

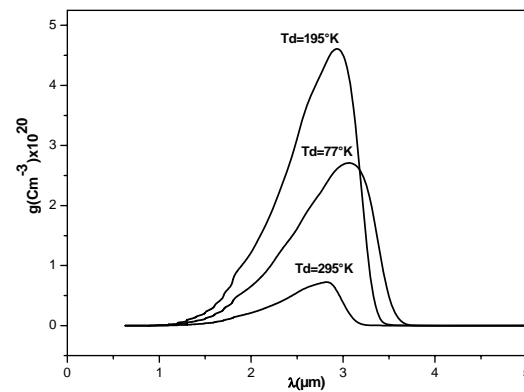


Figure (III.12) : la fonction de génération en fonction de λ pour différentes températures de détecteur Td

Les figures (III.9) et (III.10) représentent l'émittance spectrale de la fonction de Planck pour différentes températures et la fonction de génération pour une température de 800°K respectivement, on peut dire que pour les détecteurs ayant une longueur de coupure inférieure ou égale à 3 μ m, l'influence de rayonnement de fond est négligeable.

Les figures (III.11) et (III.12) montrent l'effet de la densité des états de surface et la température du détecteur sur la fonction de génération, elle est affectée par la recombinaison sur les états de surfaces et par suite par toutes les grandeurs conditionnant le taux de recombinaison en surface à savoir, le dopage (N_a), la longueur de diffusion (L_p) et la section efficace de capture (σ). Quand au T_d , elle suit les variations du rendement quantique η (voir III.41). De plus, on enregistre un décalage de la longueur d'onde de pic λ_p , dû fait de la dépendance de la longueur

d'onde de coupure λ_c en Eg dépendant par suite de la température (λ_c (μm) = $1,24/Eg$ (ev)).

III.7.3 Solution de l'ensemble d'équations

A. Dans la zone déserte

Dans la zone la recombinaison est supposé nulle et l'équation de continuité pour les électrons et les trous en excès peut se mettre sous la forme suivante:

$$-\frac{d^2(\Delta n)}{dz^2} + 2\alpha(z - z_d) \frac{d(\Delta n)}{dz} + 2\alpha(\Delta n) = \frac{G(z)}{D_n} \quad (3.48)$$

$$-\frac{d^2(\Delta p)}{dz^2} - 2\alpha(z - z_d) \frac{d(\Delta p)}{dz} - 2\alpha(\Delta p) = \frac{G(z)}{D_p} \quad (3.49)$$

La solution des cet ensemble d'équation est donnée par

$$\Delta p(z) = \exp\left[-\alpha(z - z_d)^2\right] \left\{ \begin{aligned} & \left[\theta_p + \xi_p F\left[\alpha^{1/2}(z - z_d)\right] + \int_0^z \frac{G(z')}{2D_p \alpha^{1/2}} F\left[\frac{1}{\alpha^2}(z' - z_d)\right] dz' - F\left[\frac{1}{\alpha^2}(z - z_d)\right] \int_0^z \frac{G(z')}{2D_p \alpha^{1/2}} dz' \right] \end{aligned} \right\} \quad (3.50)$$

$$\Delta n(z) = \exp\left[\alpha(z - z_d)^2\right] \left\{ \begin{aligned} & \left[\theta_n + \xi_n \operatorname{erf}\left[\alpha^{1/2}(z - z_d)\right] + \int_0^z \frac{G(z')}{2D_n \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2}} \operatorname{erf}\left[\frac{1}{\alpha^2}(z' - z_d)\right] dz' - \operatorname{erf}\left[\frac{1}{\alpha^2}(z - z_d)\right] \int_0^z \frac{G(z')}{2D_n \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2}} dz' \right] \end{aligned} \right\} \quad (3.51)$$

Avec θ_n , θ_p , ξ_n , ξ_p sont déterminées à partir des conditions aux limites appropriées[25,26](Annexe1).

$$F(x) = \int_0^x e^{t^2} dt \quad (3.52)$$

$$\operatorname{erf}(x) = \int_0^x e^{-t^2} dt \quad (3.53)$$

B. Région neutre

Dans la région neutre, le transport de porteurs est régit uniquement par le processus de diffusion, la concentration d'excès des porteurs est déterminée à partir de l'équation suivante :

$$D_n \frac{d^2 \Delta n(z)}{dz^2} = G(z) - \frac{\Delta n(z)}{\tau_n} \quad (3.54)$$

Ou τ_n est la durée de vie de porteurs minoritaires donnée par la relation $\tau_n = L_n^2 / D_n$

La solution de cette équation est donnée par:

$$\Delta n(z) = B_n \exp\left[-\frac{(z - z_d)}{L_n}\right] + \frac{L_n}{2D_n} \int_{z_d}^z G(z') \left\{ \exp\left(-\frac{|z - z_d|}{L_n}\right) - \exp\left[-\frac{(z + z' - 2z_d)}{L_n}\right] \right\} dz' \quad (3.56)$$

Avec B_n représente la concentration des trous à la limite de la zone de déplétion [25,26].

III.7.4 Analyse de bruit et détectivité

Le sulfure de plomb est un très bon photoconducteur à l'ambiante, cependant, il n'était pas un photo-détecteur BLIP (Background Limited Infrared Photodetectors). Son fonctionnement n'est pas limité par le bruit de fond, le bruit de la recombinaison-génération thermique est la composante la plus dominante de bruit à l'ambiante. La condition BLIP est atteinte uniquement à basses températures dont lesquelles la composante de génération-recombinaison thermique de bruit est négligeable et les porteurs de courant de bruit sont générés par la radiation de fond et pas par l'activation thermique. Dans ce cas, la composante de génération-recombinaison par radiation de fond de bruit est la composante dominante de bruit.

Dans tout les cas, l'expression générale de bruit combine trois sources principales de bruit [27] à savoir le bruit de génération-recombinaison i_{G-R} , le bruit de Johnson I_{Joh} et le bruit de Flicker $i_{1/f}$ de sorte que :

$$i_n^2 = i_{G-R}^2 + i_{1/f}^2 + i_{joh}^2 \quad (3.57)$$

$$i_n^2 = 4G^2 q(q\eta E_q A_d + qg_{th} A_d) \Delta f + \frac{B_{1/f} i^2}{f} \Delta f + \frac{4kT}{R_d} \Delta f \quad (3.58)$$

Le bruit $1/f$ ou de Flicker donné par [28] où $B_{1/f} = \frac{C}{N_t A_d}$ devient plus

dominant à basses fréquences de modulation, $C=0,1$, A_d est la surface active de détecteur ($=410^{-4} \text{cm}^2$), N_t est la densité d'état de surface et Δf est la largeur de la bande passante électrique du détecteur.

Le bruit de Johnson est négligeable en comparaison avec les bruits de génération-recombinaison et de $1/f$.

A l'ambiante et aux fortes fréquences de modulation, la composante dominante de bruit est celle de la génération-recombinaison thermique donnée par [29] :

$$i_n^2 = 4Gq i_0 \Delta f = 4G^2 q^2 g_{th} A_d \quad (3.59)$$

Où i_0 est le courant d'obscurité et Δf la bande de fréquence d'intégration électronique donnée par $1/(2t_{int})$ où t_{int} est le temps d'intégration électronique et G le gain de photoconduction.

La figure de mérite la plus fréquemment utilisé pour décrire l'opérabilité d'un tel détecteur est la détectivité normalisé D^* (ou D étoile) suggéré par Jones [30] et donné par :

$$D^* = \frac{\sqrt{A_d \Delta f}}{NEP} = \frac{R_i \sqrt{A_d \Delta f}}{i_n} = \frac{R_v \sqrt{A_d \Delta f}}{V_n} \quad (3.60)$$

Où NEP , R_i , R_v , i_n et V_n sont la puissance équivalente au bruit, la réponse spectrale en courant et en tension et le bruit en courant et en tension, respectivement. La NEP est la puissance minimum de radiation collectée par le détecteur produisant un rapport signal sur bruit SNR égal à l'unité 1.

III.8 Résultats et discussions

Les équations précédentes sont organisées dans un code en fortran 77. La procédure de calcul est basée sur le calcul self consistant de la zone de déplétion à la surface, après l'introduction d'une valeur initiale de Zd (Zd_0), nous calculons la concentration d'excès de porteur à la surface puis nous déduisons une nouvelle valeur de Zd_c , nous introduisons cette nouvelle valeur dans les équations de transport et nous déduisons une autre nouvelle valeur de Zd_c , la procédure continue jusqu'à ce que la valeurs de Zd_c de rang n égale à celle de rang $(n+1)$, et qui correspond au convergence de programme, cette valeur finale nous permet de calculée des concentrations de porteurs photo-générées et par suite les autres grandeurs mesurables telles que le photo-courant, le gain, la réponse spectrale, le bruit et la détectivité. Cette procédure est résumée dans l'algorithme présenté ci-dessous.

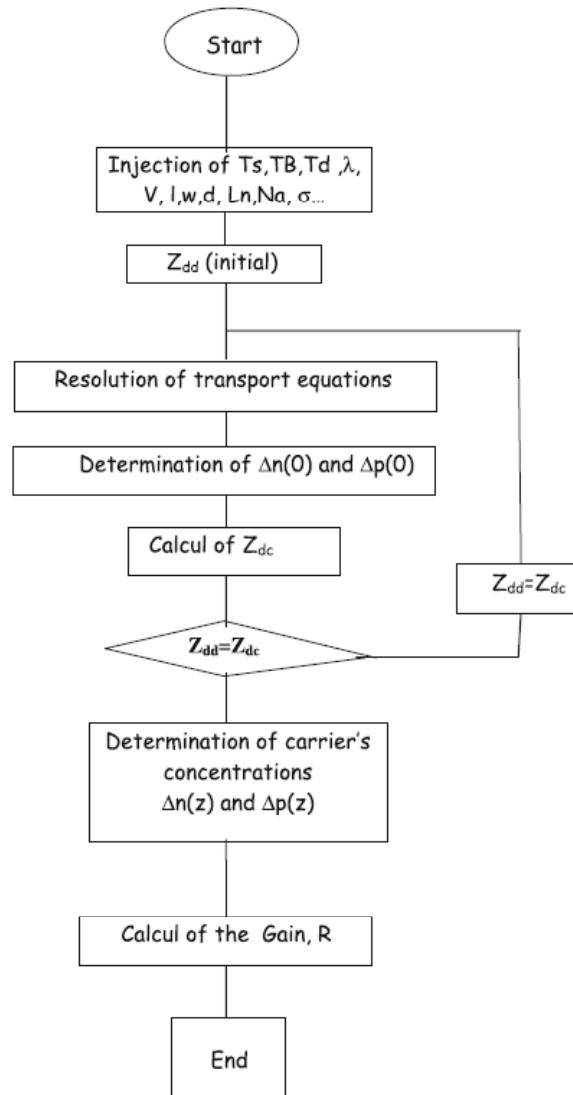


Figure (III.13) : Algorithme de calcul

III.8.1 Analyse de surface

La zone de charge d'espace dans ce modèle est une conséquence directe des défauts de surface, elle affecte les performances des photo-détecteurs par la recombinaison des porteurs de charges (pièges chargés) ayant un caractère donneur.

Dans l'absence d'excitation photonique, tous les états de surface sont chargés (occupés par les porteurs majoritaires (trous)), la probabilité d'occupation $(1-f)$ égale à l'unité, et la largeur de la zone de déplétion est maximale et par conséquent la hauteur de barrière de potentiel. Après l'excitation, la probabilité d'occupation et la largeur de la zone de déplétion sont changées par la cinétique de génération-recombinaison sur les états de surface. Les figures (III.14) (III.15) et (III.16) montrent l'influence du niveau d'énergie associé aux défauts E_t sur la probabilité d'occupation

des trous ($1-f$), la largeur de la zone déserte et la hauteur de barrière de potentiel en fonction de la longueur d'onde du rayonnement infrarouge incident. Ces trois grandeurs physiques ($1-f$), Zd et E_b décroît lorsque E_t tend vers le milieu de gap où le taux de recombinaison des porteurs est maximale. Ceci mène à la décroissance des états de surfaces occupées (chargées), et par conséquent à la décroissance de Zd . Le comportement de ($1-f$) et Zd montre qu'aux fortes énergies d'excitations (courtes $\lambda=1,24/E(\text{eV})$), la probabilité d'occupation est importante à cause de la faible quantité de porteurs de charges photo générés(à 800°K, pour des λ inférieures à $2\mu\text{m}$, l'émittance spectrale est très faible, conduisant à un taux de génération médiocre). Au fur et à mesure que l'énergie d'excitation décroît, la quantité de porteurs photo générés augmente et par conséquent la probabilité d'occupation des trous décroît (neutralisation des donneurs par les porteurs minoritaires (électrons)) en atteignant le minimum à $E_g=E_{ph}$. Pour des énergies inférieures au gap $E_g \geq E_{ph}$ il n'y a pas de porteurs photo générés et ($1-f$) tend rapidement vers leurs maximum voir figure (III.14).

D'un point de vue énergétique, on constate qu'au voisinage de E_g , la pénétration des photons ($1/\alpha$) incident est important et la cinétique de recombinaison en surface est faible (la génération des porteurs aura lie loin de la surface), ce qui correspond à une densité médiocre des pièges occupées (chargés) et par conséquent à la décroissance de Zd .

Lorsque la pénétration décroît (courte λ), la recombinaison en surface commence à augmenter jusqu'à atteignant leur maximum aux fortes énergies d'excitations. A ce moment, la pénétration est faible, la génération des porteurs aura lieu à la surface, et la largeur de la zone de déplétion atteint sa valeur maximale.

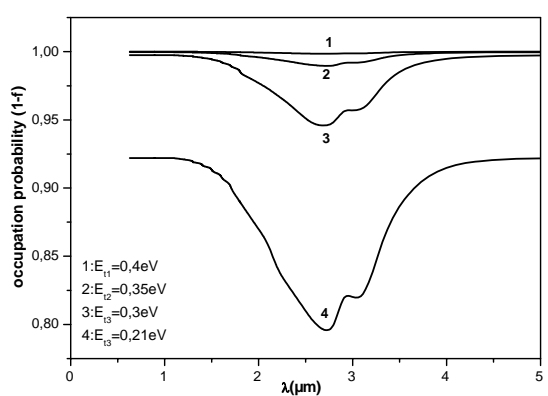


Figure (III.14) : Influence du niveau d'énergie E_t sur la probabilité d'occupation des trous.

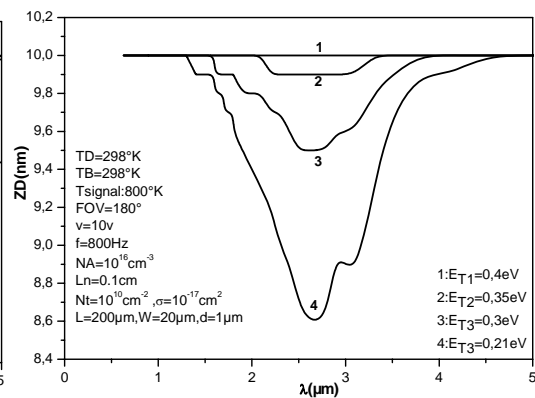


Figure (III.15) : Influence du niveau d'énergie E_t sur la largeur de la zone de déplétion

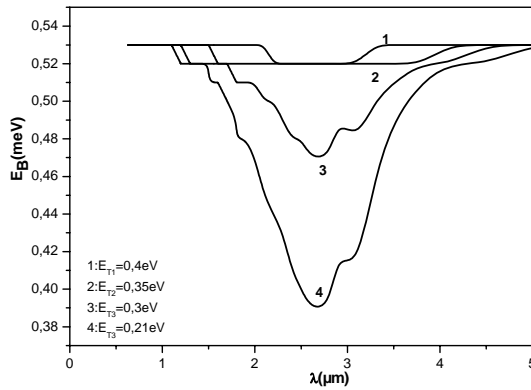


Figure (III.16) : Influence du niveau d'énergie Et sur la hauteur de barrière de potentiel de surface

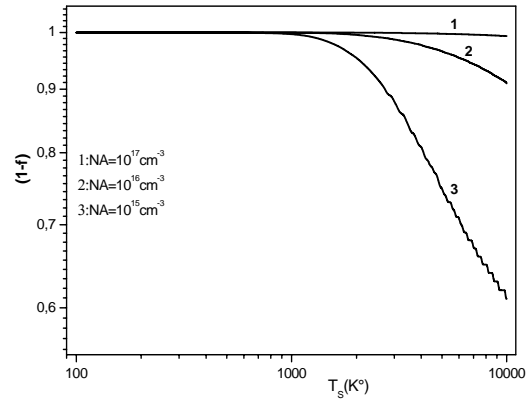


Figure (III.17) : probabilité d'occupation en fonction de la température de la source de rayonnement

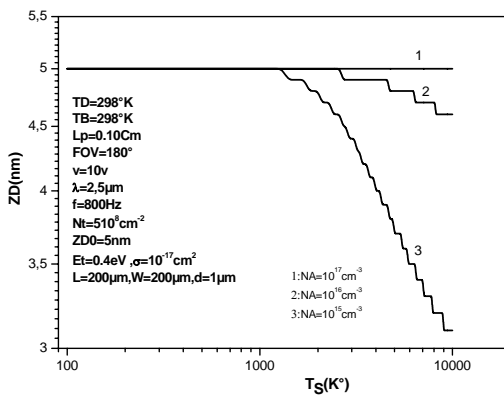


Figure (III.18) : la zone de déplétion en fonction de la température de la source de rayonnement

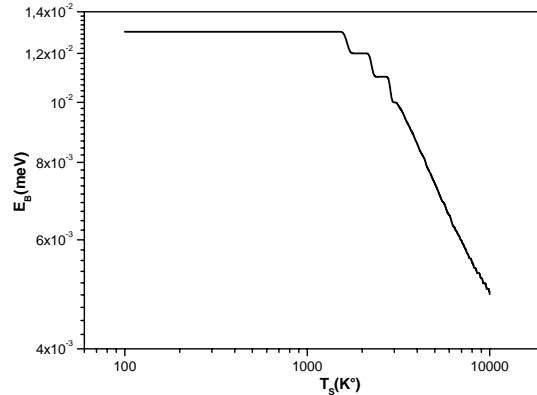


Figure (III.19) : la hauteur de barrière de surface en fonction de la température de la source de rayonnement

Les figures (III.17), (III.18) et (III.19) montrent le comportement de paramètres de surface en fonction de la température du rayonnement, ces paramètres sont constants et ont un maximum pour les faibles températures, du fait de la très faible quantité de paires électron-trous créées à $\lambda=2.5\mu\text{m}$ (voir émittance spectrale). Au fur et à mesure que la température augmente, la quantité de paires (é-t) augmente et les différents paramètres de surface commencent à diminuer, du fait de la neutralisation des centres de recombinaisons par les porteurs minoritaires (électron). De plus, ce comportement est affecté par le dopage.

III.8.2 Rendement et Concentration d'excès de porteur

Le rendement quantique est défini comme le rapport entre le flux de photons absorbés et le flux total des photons incidents sur la surface. Dans la majorité des cas de simulation ou de modélisation, le rendement quantique interne est supposé égal à

l'unité, ceci signifie que tous les photons absorbés (paires photo créés) contribuent au phénomène de photoconduction. Cependant, le profil de génération est important directement sous la surface. On s'attend donc, à une forte dépendance entre le rendement quantique et les états de surface.

Les figures (III.20) , (III.21) , (III.22) , (III.23) , (III.24) et (III.25) montrent l'influence de la densité des états de surface $N_t(\text{cm}^{-2})$, la section efficace de capture $\sigma(\text{cm}^2)$ et la longueur de diffusion L_p de porteurs minoritaires sur le rendement quantique et la densité de paires photo créés.

La variation du rendement est pratiquement constante jusqu'au voisinage de la transition fondamentale où le rendement commence à décroître quasi-brutalement vers zéro. Pour la densité de photo-porteurs, elle suit globalement l'allure de la fonction de génération. L'allure de ces figures montre que la densité des états de surface N_t (cm^{-2}) et leurs sections efficaces de capture $\sigma(\text{cm}^2)$ affectent considérablement le rendement et la concentration de photoporteurs. Ces grandeurs sont importantes pour les faibles N_t (cm^{-2}) et σ (cm^2) du fait de la faible probabilité d'occupation $(1-f)$ associée aux états de surface. En ce qui concerne l'influence de la longueur de diffusion, l'augmentation du η pour les faibles L_p est associée au fait que les fortes L_p augmentent la probabilité d'atteindre la surface par les porteurs de charges et par suite leurs piégeages.

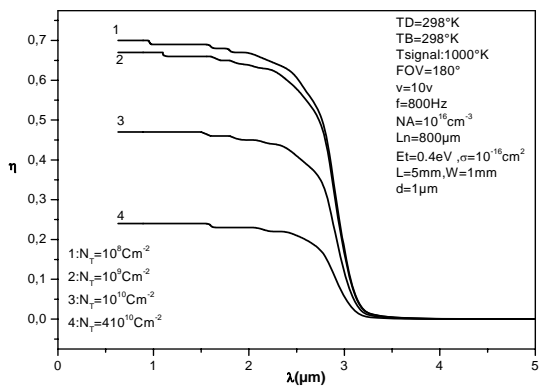


Figure (III.20) : influence de la densité des états de surface N_t sur le rendement quantique

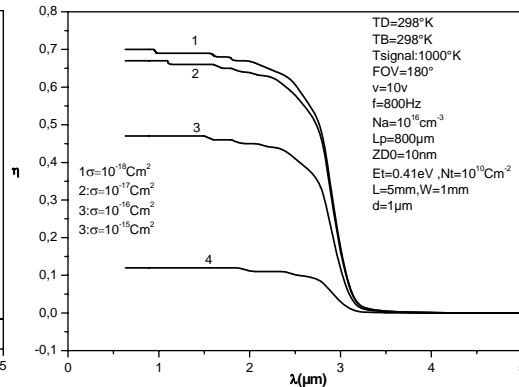


Figure (III.21) : influence de la section efficace de capture σ sur le rendement quantique

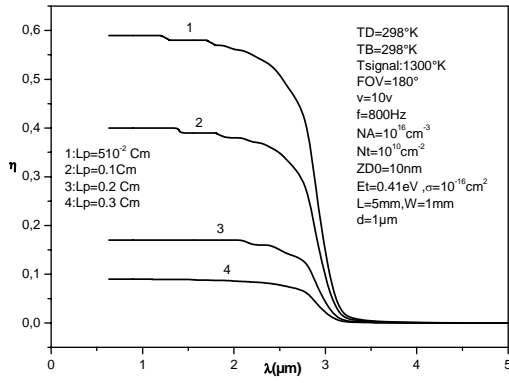


Figure (III.22) : Influence de la longueur de diffusion L_p sur le rendement auantiaue

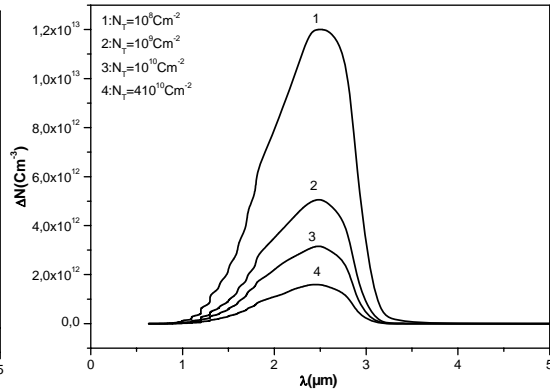


Figure (III.23) : Influence de N_t sur la densité de photo-porteurs

En ce qui concerne la figure (III.26), elle présente la variation de densité de photo-porteurs en fonction l'épaisseur pour différentes longueurs d'ondes. Elle augmente lorsque l'épaisseur augmente jusqu'à une valeur limite correspondant à la profondeur maximale de pénétration ($1/\alpha(\lambda)$) à partir de laquelle elle commence à décroître exponentiellement vers zéro.

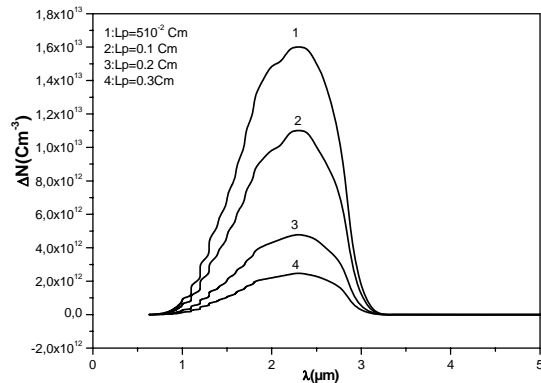


Figure (III.24) : Influence de L_p sur la densité de photo-porteurs

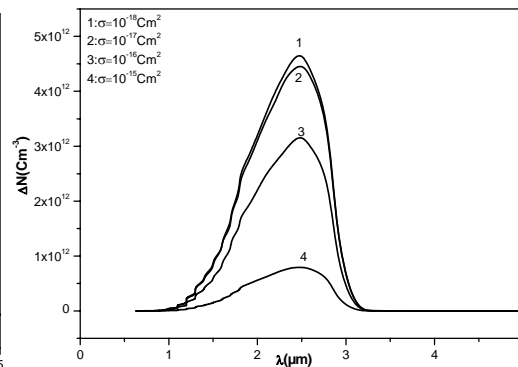
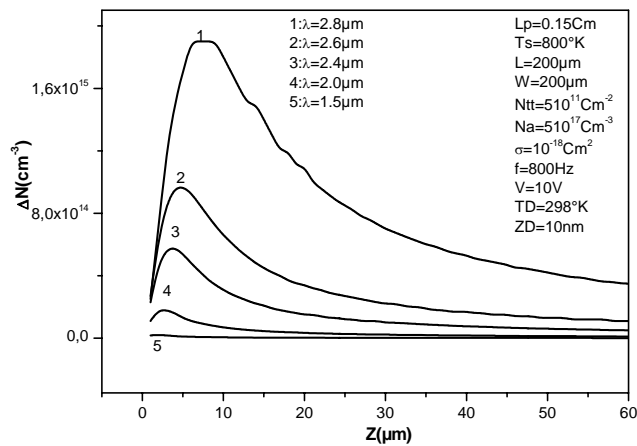


Figure (III.25) : Influence de σ sur la densité de photo-porteurs

Figure (III.26) : Variation de concentration de photo-porteur en fonction de z pour différentes λ



III.8.3 Gain et Réponse spectrale

Le gain de photoconduction est défini comme le rapport entre la durée de vie de porteurs de charges et le temps de transit (passage vers les contacts), ou bien, c'est le rapport entre le photo-courant et le photo-courant primaire [22]. La figure (III.27) montre l'influence de la densité des états de surface N_t sur le gain. L'indépendance du gain au σ et même au dopage et à la longueur de diffusion est due à l'influence de ces paramètres sur les deux composantes du rapport de gain. Il est fortement dépendant de la surface du matériau et particulièrement à la distance entre les contacts.

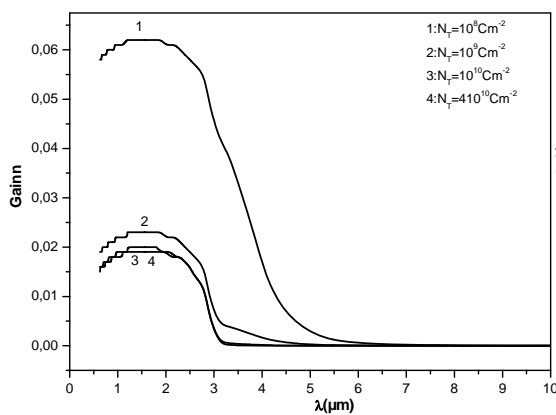


Figure (III.27) : Influence de N_t sur le gain de la photoconductivité

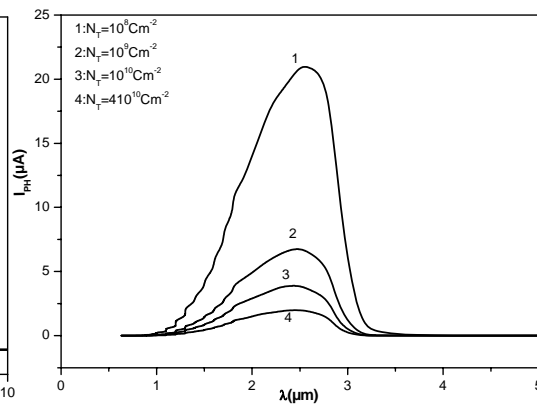


Figure (III.28) : Influence de N_t sur le photo-courant

Les figures (III.28) (III.29) et (III.30) montrent l'influence des paramètres de surface sur le photo-courant, celui-ci porte l'allure de ΔN , il est fortement affecté par les états de surface.

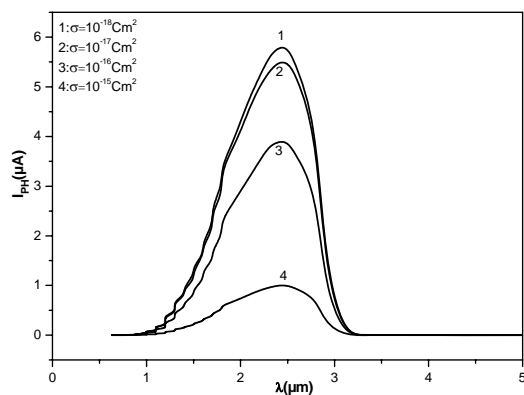


Figure (III.29) : Influence de σ sur le gain de la photoconductivité

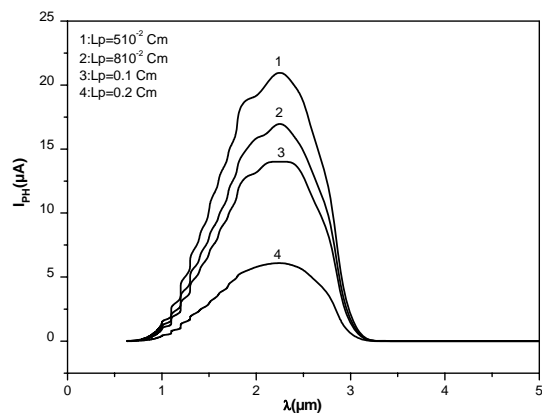


Figure (III.30) : Influence de L_p sur le photo-courant

La réponse spectrale est défini comme étant le rapport entre le photo-courant (où le photo voltage) et la puissance du rayonnement incident, en fonction de λ , elle porte l'allure du gain, mais son comportement avec les états de surface est semblable au photo-courant, (la puissance du rayonnement incident est indépendante des états de surface, donc, on s'attend à une forte dépendance vis à vis de ces paramètres (Nt, σ) . Elle constitue un des paramètres de mérite des photo-détecteurs.

Les figures (III.31), (III.32), (III.33) et (III.34) montrent l'influence des paramètres de surface sur la réponse spectrale. L'allure de ces dernières augmente avec la décroissance de la densité de ces états Nt , la section efficace de capture σ et la longueur de diffusion des porteurs minoritaires Lp .

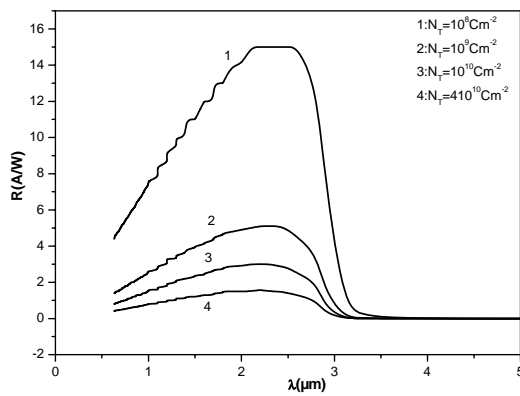


Figure (III.31) : Influence de Nt sur la réponse spectrale en Ampères/watts

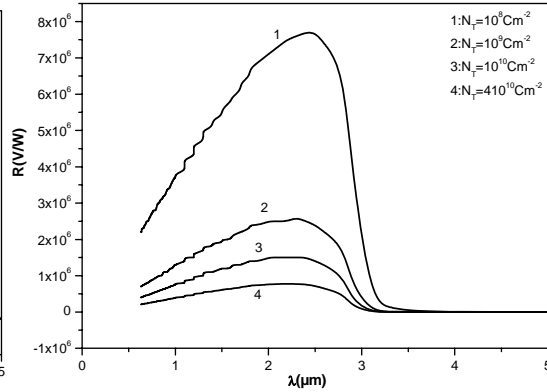


Figure (III.32) : Influence de Nt sur la réponse spectrale en Volts/watts

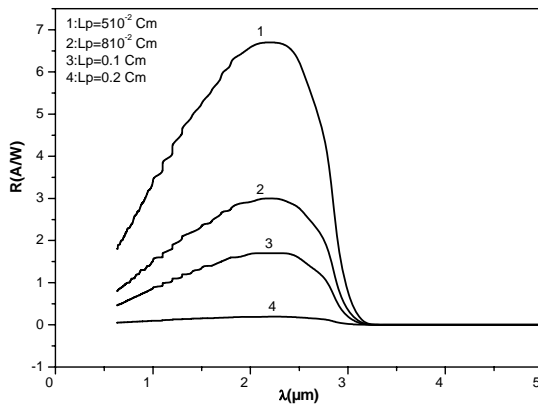


Figure (III.33) : Influence de Lp sur la réponse spectrale

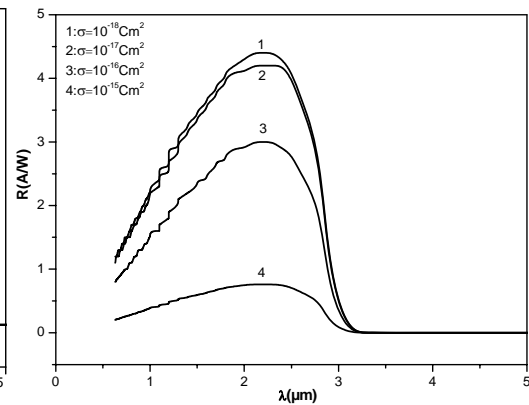


Figure (III.34) : Influence de σ sur la réponse spectrale

III.8.4 Bruits et Défectivité

Il est important de noter que les photo-détecteurs à base de sulfure de plomb, à l'ambiante, ne sont pas limités par le bruit de fond, mais ils sont limités par le bruit de génération-recombinaison thermique. Le bruit de génération-recombinaison thermique est aussi affecté uniquement par Nt parce qu'il suit les variations du gain.

La figure (III.35) montre la variation du courant de bruit en fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident. Cette variation est engendrée par l'allure du gain qui est constante sur l'intervalle de détection du composant. La dépendance du bruit avec la densité des états de surface est semblable à celui du gain, du fait de la directe proportionnalité entre le gain et le bruit.

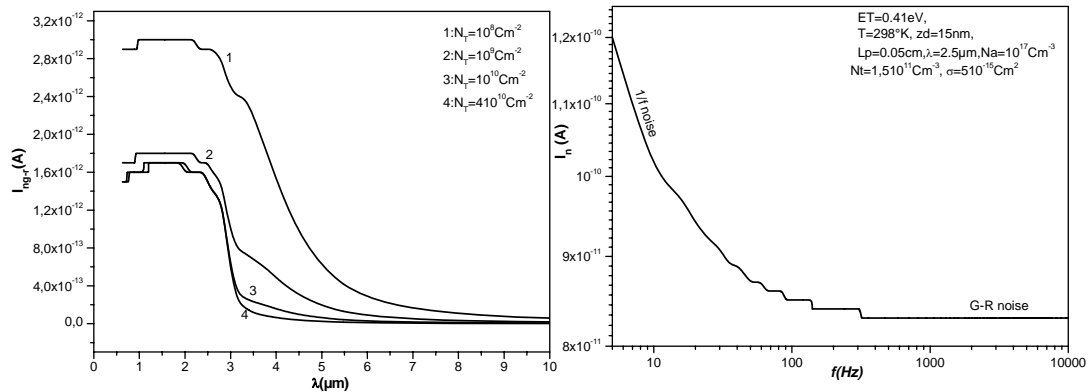


Figure (III.35) : Influence de Nt sur le bruit de génération recombinaison

Figure (III.36) : Variation du bruit globale en fonction de la fréquence de modulation du rayonnement

Les figures (III.36) et (III.37) montrent la variation du bruit global en fonction de λ et leur dépendance avec σ . À basses fréquences, le bruit de Flicker ($1/f$) est la composante dominante du bruit, tandis qu'aux moyennes et hautes fréquences, c'est le bruit de génération-recombinaison thermique qui est dominant. La section efficace de capture affecte dramatiquement le comportement du bruit, à faibles valeurs de σ , le bruit est constant sur toute la plage de fréquences et dominé par la composante de G-R, alors que l'augmentation de σ favorise l'appariation du bruit $1/f$. Dans la majorité des installations de test des détecteurs IR, la fréquence de modulation est choisie supérieure à 400Hz pour éliminer la contribution du bruit $1/f$, originaire de la fluctuation de recombinaison sur les pièges de surface et les contacts avec les électrodes. Pour réduire au maximum la contribution de ce bruit, les détecteurs doivent avoir d'excellents contacts et de fortes fréquences de modulation.

En ce qui concerne la détectivité, c'est la figure de mérite la plus utilisée pour mesurer et estimer l'opérabilité de tel détecteur (la plus grande est la meilleure) ; c'est la sensibilité normalisée par 1cm^2 de surface et 1Hz de bande passante équivalente au bruit. Il peut être interprété comme un rapport signal sur bruit SNR sorti d'un détecteur excité par une puissance rayonnante de 1W .

Les figures (III.38), (III.39) et(III.40) montrent la variation de la détectivité en fonction de la longueur d'onde pour différentes valeurs de Nt , σ et Lp . globalement, ils portent l'allure de la réponse spectrale. De plus, elle est très affectée par les paramètres de surface.

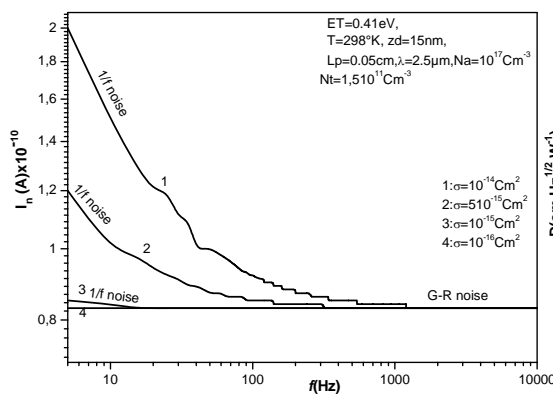


Figure (III.37) : influence du σ sur le bruit global

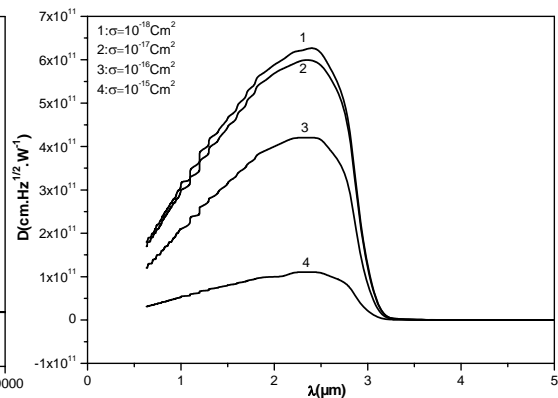


Figure (III.38) : Influence de σ sur la détectivité

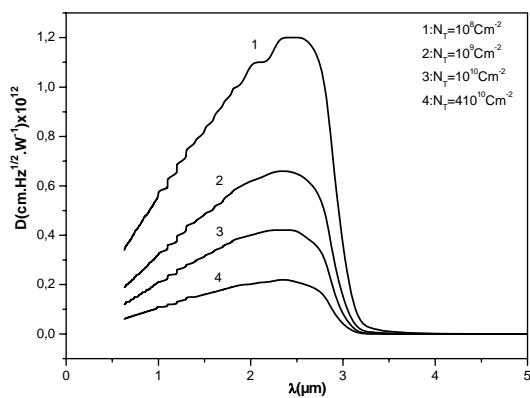


Figure (III.39) : Influence de Nt sur la détectivité

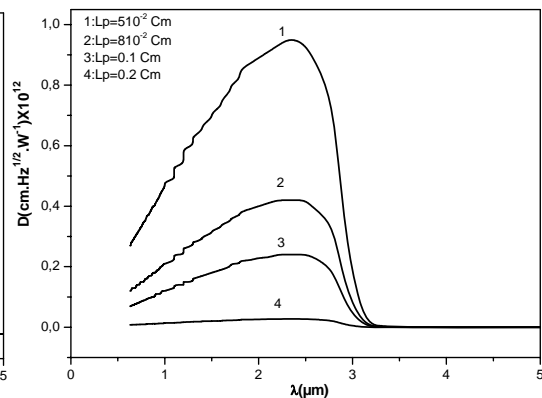


Figure (III.40) : Influence de Lp sur la détectivité

III.8.5 Effet de la température

Les photo-détecteurs à base de sels de plomb ont l'avantage d'être non BLIP à l'ambiante, ce qui ne nécessite pas un refroidissement pour les faire fonctionner, en comparaison avec d'autres détecteurs à base de *HgCdTe*, *InSb*, *PtSi* et *AlGaAs*. Néanmoins, l'abaissement de la température augmente la détectivité et élargie le spectre de détection de 3µm à l'ambiante à 4µm à 77°K. Dans cette section, nous nous sommes intéressés aux influences de la température du détecteur sur les différents paramètres caractéristiques du matériau et du détecteur.

Les figures (III.41) et (III.42) montrent l'influence de la température sur le rendement quantique et la concentration de paires (é-h) photo-générés. Le rendement est important à la température de l'air comprimé (195°K) par rapport à l'ambiante, du fait de la décroissance importante de la section efficace de capture en affectant par suite la probabilité d'occupation (1-f) (figure III.44) et le taux de recombinaison en surface qui seront fortement diminués et manifestés par une augmentation du rendement quantique, la fonction de génération g et la densité des paires photogénérés. La décroissance du rendement en abaissant encore la température vers celle de l'azote liquide (77°K) est due à l'augmentation importante de la longueur de diffusion (de 800µm (195°K) vers 0.5Cm (77°K)) en favorisant la recombinaison des paires photocréés sur les états de surface. En conséquence, la fonction de génération et la densité des paires photocréés seront abaissées.

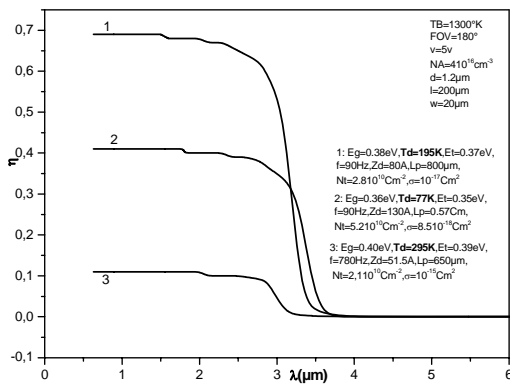


Figure (III.41) : influence de la température sur le rendement

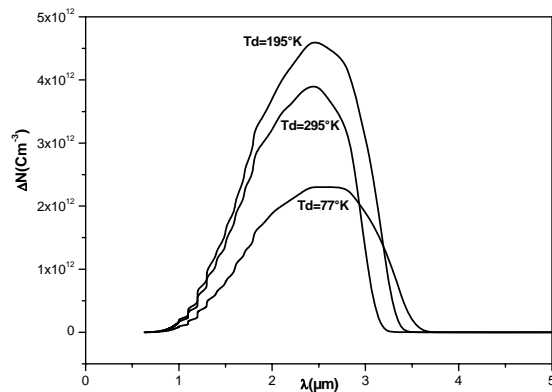


Figure (III.42) : influence de la température sur la concentration des porteurs en excès

Les figures (III.43) et (III.44) présentent l'influence de la température T sur le gain et la probabilité d'occupation des trous. La décroissance de (1-f) pour la

température 195°K provient de la décroissance de la recombinaison en surface en minimisant la section efficace de capture. De même, la croissance de $(1-f)$ pour 77°K est due à l'augmentation de la recombinaison en surface en augmentant la longueur de diffusion

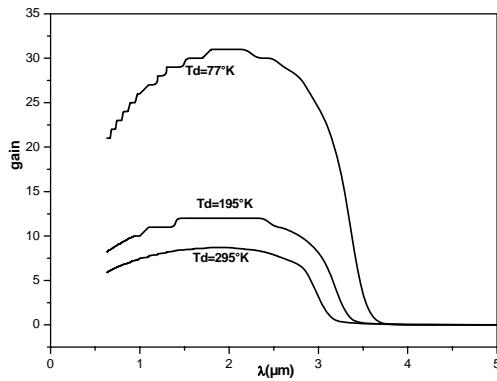


Figure (III.43) : influence de la température sur le gain

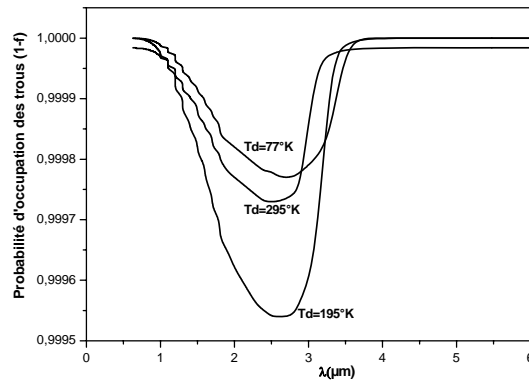


Figure (III.44) : influence de la température sur la probabilité d'occupation des trous

Les figures (III.45), (III.46), (III.47) et (III.48) montrent l'influence de la température sur le photo-courant, la réponse spectrale, le bruit et la détectivité. Le photo-courant suit normalement les variations de ΔN , la différence enregistrée est due à l'importante augmentation de la mobilité des porteurs rendant le photo-courant plus grand à 77°K. Pour la réponse spectrale, le facteur dynamique (équation (3.28)) dépendant de fréquence et par suite la longueur de diffusion fait apparaître la réponse de 195°K supérieure à celle de 77°K. En ce qui concerne le bruit, ses variations en fonction de T sont proportionnelles au produit du gain g avec la mobilité. Enfin, les variations de la détectivité en fonction de T sont le résultat du rapport de la réponse spectrale sur le bruit, et ces résultats sont semblables à ceux qui existent dans la littérature [9, 23,27].

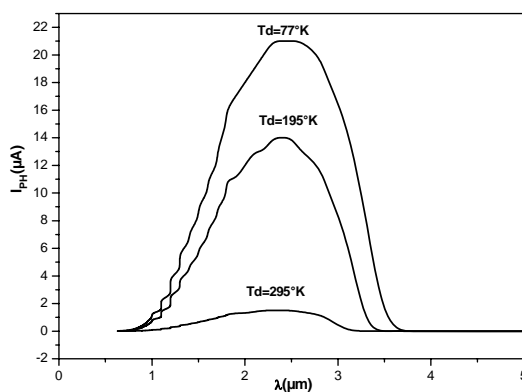


Figure (III.45) : influence de la température sur le photocourant

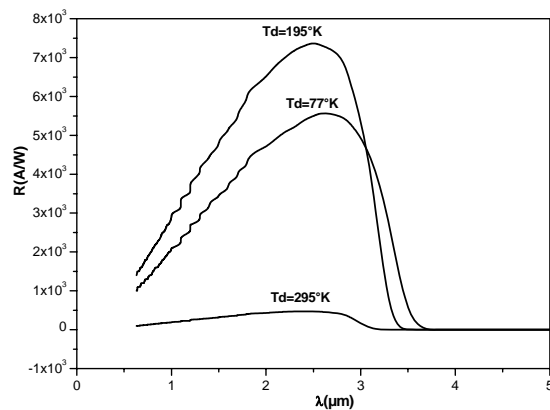


Figure (III.46) : influence de la température sur la réponse spectrale

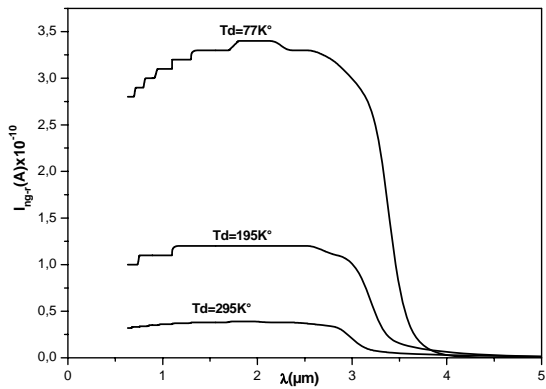


Figure (III.47) : influence de la température sur le bruit

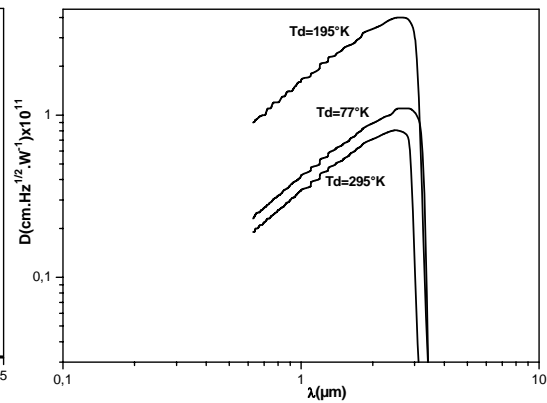


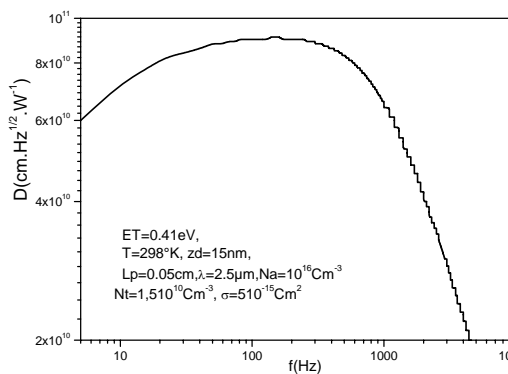
Figure (III.48) : influence de la température sur la détectivité

III.9 Comparaison avec l'expérimental de la littérature

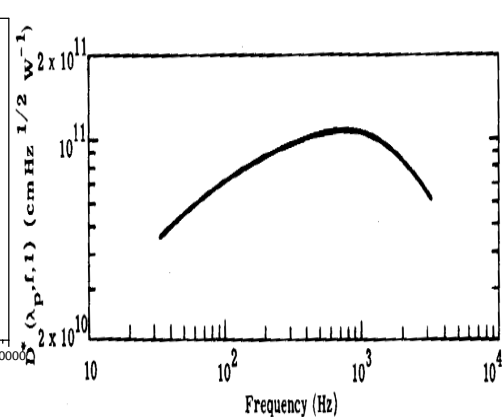
Dans cette partie nous nous sommes intéressés à la comparaison du calcul théorique avec les points expérimentaux de la littérature.

Les figures (III.49) et (III.50) montrent une comparaison entre le calcul théorique du modèle proposé avec la littérature [31] concernant la variation de la détectivité en fonction de la fréquence, les résultats sont semblables, l'allure globale est identique, mais le maximum de détectivité est atteint pour des fréquences de modulation du rayonnement incident autour de 600Hz, alors que la littérature montre un maximum au voisinage de 800Hz.

La figure (III.51) montre une comparaison entre le calcul théorique et les points expérimentaux de la réponse spectrale pour un photo-détecteur à PbS [32]. Le meilleur ajustement correspond aux valeurs suivantes [$V=10V$, $Eg=0,42eV$, $d=1\mu m$, $Td=298^\circ K$, $Lp=0,1cm$, $Nt=10^{10}cm^{-2}$, $Zd=10nm$, $Na=10^{16}cm^{-3}$, $\sigma=10^{-17}cm^2$, $f=800Hz$, $L=2,5cm$, $W=0,7cm$, $TB=300^\circ K$, $Ts=800^\circ K$, $FOV=180^\circ$].



Figure(III.49) : Effet de f sur la détectivité: calcul théorique du modèle de surface

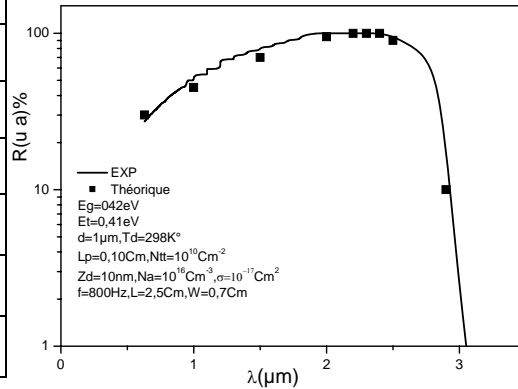


Figure(III.50) : Effet de f sur la détectivité: expérimental de [31]

La figure (III.52) montre une comparaison entre le calcul théorique et les points expérimentaux de la détectivité de [33] à 295°K , pour un photo-détecteurs à PbS ,la meilleur confrontation coïncide avec les valeurs suivantes [V=5V, $E_g=0,40\text{eV}$, $d=1,2\mu\text{m}$, $T_d=295^\circ\text{K}$, $L_p=650\mu\text{m}$, $N_t=2,110^{10}\text{cm}^{-2}$, $Z_d=51,5\text{A}$, $N_a=410^{16}\text{cm}^{-3}$, $\sigma=10^{-15}\text{cm}^2$, $f=780\text{Hz}$, $L=200\mu\text{m}$, $W=20\mu\text{m}$, $TB=300^\circ\text{K}$, $T_s=1300^\circ\text{K}$, $FOV=180^\circ$].

La figure (III.53) montre une comparaison entre le calcul théorique et les points expérimentaux de la détectivité de [33] à l'ambiante, aux intermédiaires et à basses températures, pour un photo-détecteurs à PbS, la meilleure confrontation coïncide avec les valeurs suivantes: [V=5V, $d=1,2\mu\text{m}$, $N_a=410^{16}\text{cm}^{-3}$, $L=200\mu\text{m}$, $W=20\mu\text{m}$, $TB=300^\circ\text{K}$, $T_s=1300^\circ\text{K}$, $FOV=180^\circ$], et(Tableau(III.1))

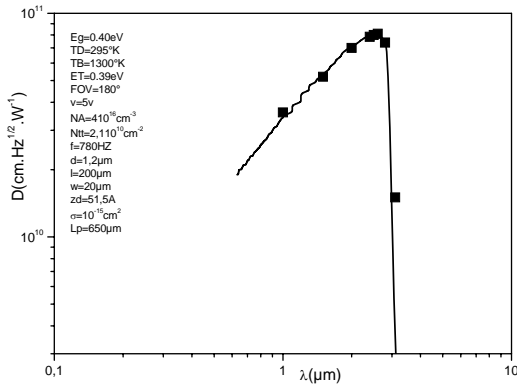
Td (°K)	295	195	77
Eg (eV)	0,40	0,38	0,36
Lp (Cm)	0,065	0,08	0,57
Et (eV)	0,39	0,37	0,35
f (Hz)	780	90	90
$\sigma(\text{cm}^2)$	10^{-15}	10^{-17}	$8,510^{-18}$
Nt (cm⁻²)	$2,110^{10}$	$2,810^{10}$	$5,210^{10}$
Zd (A)	51,5	79	130



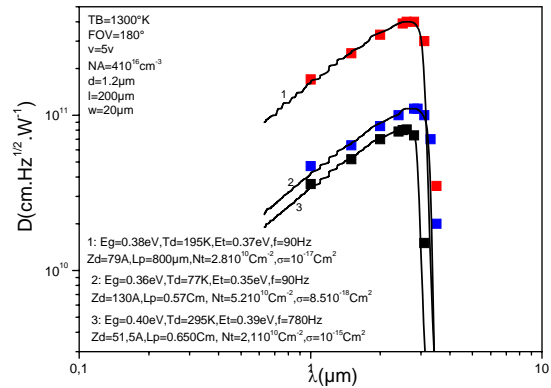
Tableau(III.1) : Valeurs de paramètres de simulation d'un détecteur PbS de [33] à différentes températures

Figure(III.51) : Comparaison entre le calcul théorique de la réponse d'un détecteur PbS avec les points expérimentaux de [32]

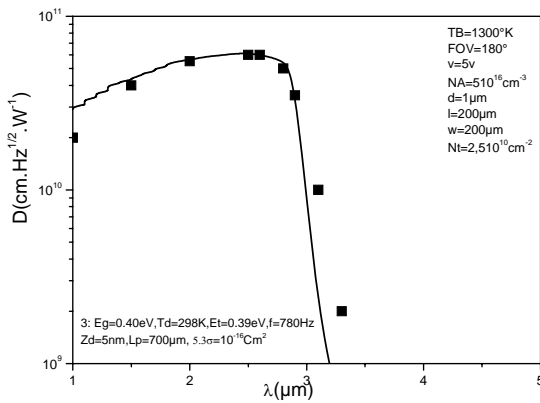
La figure (III.54) montre une comparaison entre le calcul théorique et les points expérimentaux de la détectivité de [27] à 298°K , pour un photo-détecteurs à PbS, le meilleur ajustement coïncide avec les valeurs suivantes: [V=5V, $E_g=0,40\text{eV}$, $d=1\mu\text{m}$, $T_d=298^\circ\text{K}$, $L_p=700\mu\text{m}$, $N_t=2,510^{10}\text{cm}^{-2}$, $Z_d=5\text{nm}$, $N_a=510^{16}\text{cm}^{-3}$, $\sigma=5,310^{-16}\text{cm}^2$, $f=780\text{Hz}$, $L=200\mu\text{m}$, $W=200\mu\text{m}$, $TB=300^\circ\text{K}$, $T_s=1300^\circ\text{K}$, $FOV=180^\circ$].



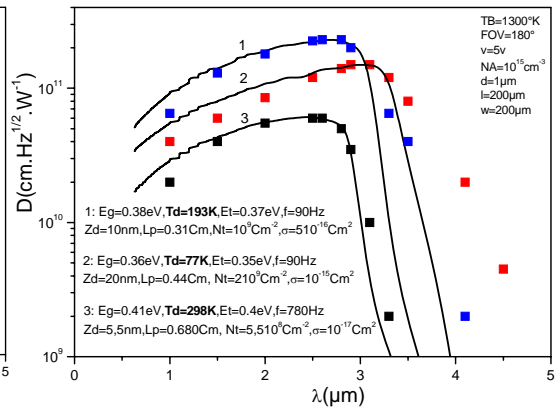
Figure(III.52) : Comparaison entre le calcul théorique de la détectivité d'un détecteur PbS avec les points expérimentaux de [33]



Figure(III.53) : Comparaison entre le calcul théorique de la détectivité d'un détecteur PbS pour différentes T avec les points expérimentaux de [33]



Figure(III.54) : Comparaison entre le calcul théorique de la détectivité d'un détecteur PbS avec les points expérimentaux de [27]

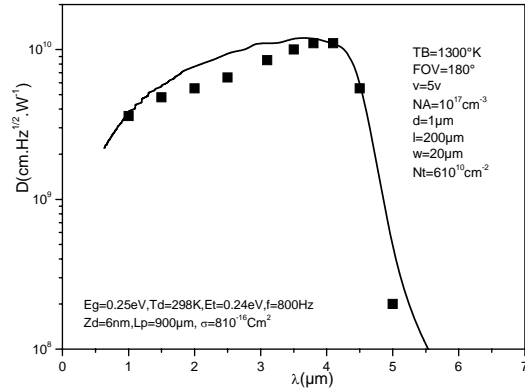


Figure(III.55) : Comparaison entre le calcul théorique de la détectivité d'un détecteur PbS pour différentes T avec les points expérimentaux de [27]

La figure (III.55) montre une comparaison entre notre calcul théorique et les point expérimentaux de la détectivité de [27] à l'ambiante, au intermédiaires et à basses températures, pour un photo-détecteurs à PbS, le meilleur ajustement coïncide avec les valeurs suivantes [$V=5V$, $d=1\mu m$, $Na=510^{16}cm^{-3}$, $L=200\mu m$, $W=200\mu m$, $TB=300^{\circ}K$, $Ts=1300^{\circ}K$, $FOV=180^{\circ}$], et

Td (°K)	298	193	77
Eg (eV)	0,40	0,36	0,32
Lp (Cm)	0,07	0,125	0,48
Et (eV)	0,39	0,35	0,31
f(Hz)	780	90	90
σ(Cm²)	5,310 ⁻¹⁶	610 ⁻¹⁷	510 ⁻¹⁸
Nt (Cm⁻²)	2,510 ¹⁰	410 ¹⁰	510 ¹⁰
Zd (nm)	5	8	10

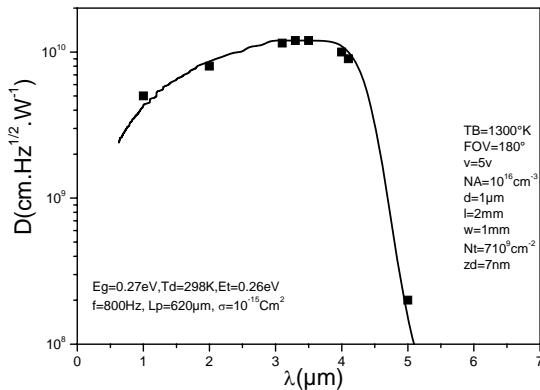
Tableau(III.2) : Valeurs de paramètres de simulation d'un détecteur PbS de [27] à différentes températures



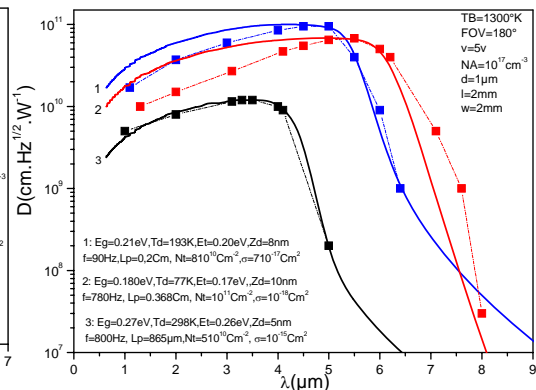
Figure(III.56) : Comparaison entre le calcul théorique de la détectivité d'un détecteur PbSe avec les points expérimentaux de [33]

La figure (III.56) montre une comparaison entre notre calcul théorique et les point expérimentaux de la détectivité à 298°K , pour un photo-détecteurs à PbSe obtenu par *T.H. Johnson* [33], la meilleure confrontation coïncide avec les valeurs suivantes [V=5V, Eg=0,25eV, d=1µm, Td=298°K, Lp=900µm, Nt=610¹⁰cm⁻², Zd=6nm, Na=10¹⁷Cm⁻³, σ=810⁻¹⁶cm², f=800Hz, L=200µm, W=20µm , TB=300°K, Ts=1300°K, FOV=180°].

La figure (III.57) montre une comparaison entre notre calcul théorique et les point expérimentaux de la détectivité à 298°K, pour un photo-détecteurs à PbSe obtenu par *E.Dereniak et all* [27], la meilleur confrontation coïncide avec les valeurs suivantes [V=5V, Eg=0,27eV, d=1µm, Td=298°K, Lp=865µm, Nt=510¹⁰cm⁻², Zd=5nm, Na=10¹⁷cm⁻³, σ=10⁻¹⁵cm², f=800Hz, L=2mm, W=2mm ,TB=300°K, Ts=1300°K, FOV=180°].



Figure(III.57) : Comparaison entre le calcul théorique de la détectivité d'un détecteur PbSe avec les points expérimentaux de [27]



Figure(III.58) : Comparaison entre le calcul théorique de la détectivité d'un détecteur PbSe pour différentes T avec les points expérimentaux de [27]

La figure (III.58) montre une comparaison entre notre calcul théorique et les point expérimentaux de la détectivité à l'ambiante, au intermédiaires et à basses températures, pour un photo-détecteurs à PbSe obtenu par *E.Dereniak et all* [27], la meilleur confrontation coïncide avec les valeurs suivantes [$V=5V$, $d=1\mu\text{m}$, $Na=10^{17}\text{cm}^{-3}$, $L=2\text{mm}$, $W=2\text{mm}$, $TB=300^\circ\text{K}$, $Ts=1300^\circ\text{K}$, $FOV=180^\circ$], et

Tableau(III.3) : Valeurs de paramètres de simulation d'un détecteur PbSe de [27] à différentes températures

<i>Td</i> (°K)	298	193	77
<i>Eg</i> (eV)	0,27	0,21	0,18
<i>Lp</i> (Cm)	0,07	0,2	0,368
<i>Et</i> (eV)	0,26	0,20	0,17
<i>f</i>(Hz)	800	90	780
σ (Cm²)	10^{-15}	710^{-17}	10^{-18}
<i>Nt</i> (Cm⁻²)	510^{10}	810^{10}	10^{11}
<i>Zd</i> (nm)	5	8	10

III.10 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons illustré l'historique de l'interprétation physique de la photoconductivité infrarouge dans les sels de plomb, et le rôle particulier joué par l'oxygène pour favoriser le piégeage des porteurs minoritaires en empêchant leurs recombinaisons, ce qui est manifesté par une photoconductivité remarquable des films poly-cristallins. Nous avons également, rappelé les causes de la défaillance des cellules photoconductrices, liée principalement à la dégradation de l'état de surface et de contacts. Suite à ces constatations, nous avons développé un modèle basé sur les états de surface pour simuler les photoconducteurs. En outre, nous avons présenté les résultats théoriques issues de ce modèle, surtout, en ce qui concerne l'analyse de surface, l'influence des paramètres de surface (Nt, Zd, σ, Lp), et la température sur les performances de détection. Enfin, nous avons testé la crédibilité du modèle de surface par sa comparaison avec différents résultats expérimentaux issues de la littérature.

III.11 Référence

- 1- W.Van Roosbroeck, "The transport of added current carriers in a homogeneous semiconductors", *Phys. Rev*, 91,282-289(1953);
- 2- E.S.Rittner, "Electrons processes in photoconductors", *Photoconductivity Conference*, Wiley, New York, 215-268(1954);
- 3- V. Gopal,"Surface recombination in photoconductors", *Infrared phys* 25(4), 615–618 (1985);
- 4- D.E. Bode," Lead salt detectors", *Physics of thin films*, Vol 3, G.Hass and R.E.Thun(Eds), Academic Press,New York, 275-301(1965);
- 5- R.H. Bude, "Photoconductivity of solids", Wiley, New York(1960);
- 6- R.L. Petritz" Theory of photoconductivity in semiconductors films", *Phys.Rev*,104,6,1508-1516(1956);
- 7- S.Espevik, C.Wu and R.H.Bube,"Mechanism of photoconductivity in chemically deposited lead sulfide layers", *J.Appl.Phys*,42, 3513-3529(1971);
- 8- S.Horn, D.Lohrmann, P.Norton, K.McCormack and A.Hutchinson "Reaching for the sensitivity limits of uncooled and minimally- cooled thermal and photon infrared detectors" ,*Proc. SPIE*5783,401-411(2005);
- 9- J.Piotrowski and A.Rogalski, "High-operating-temperature infrared photodetectors", edit SPIE Press (2007);
- 10- J.C.Slater, "Barrier theory of the photoconductivity of lead sulfide" *Phys.Rev*,103,6,1631–1641(1956);
- 11- A. Von.Hippel and E.S.Rittner , *J.Chem. Phys.* 14, 370 (1946);
- 12- A.F.Gibson, *Proc, Phys, Soc(London)*B64,603(1951);
- 13- R. A, Smith, *Phisica*,20,910(1954);
- 14- W.W.Scanlon, *Phys. Rev*,92,1573(1953);
- 15- D.E.Bode and H.Levinstein, *Phys.Rev*,96,259(1954);
- 16- R. A, Smith, *Advances in physics*,2,321(1953);
- 17- E.W.Lothrop, Jr, *Thesis, Northwestern University, Ivanston Illinois*(1949);
- 18- J.L.Levy, *Phys.Rev*, 92,215(1953);
- 19- R.F. Brebrick and W.W. Scanlon, *Phys.Rev*, 96,598(1954);
- 20- J.N.Humphrey and R.L.Petritz, "Photoconductivity of lead selenide: theory of the mechanism of sensitisation" *Phys Rev*, 105,6,1736–1740(1957);
- 21- H.Bensaoula, Private communication, GSR(CFN)(1998);

- 22- S.M. Sze, "Physics of Semiconductors Devices" (Wiley, New York (1969);
- 23- A. Rogalski, infrared photon detectors, edit SPIE Press (1995);
- 24- A.S. Grove, Physics and Technology of Semiconductors Devices (Wiley, 1967);
- 25- A. Djemel, R.J. Taronto, J. Castnaing, Y. Marfaing, A. Nouiri, Phys. Stat. Sol. (a) 168, 425 (1998);
- 26- S. Kouissa, Magistère thesis, Univ-Constantine(Algeria)(2001);
- 27- E.Dereniak, and G.D.Boreman, "Infrared Detector and Systems", Edition Wiley interscience Publication (1996);
- 28- W. Z. Shen and A. G. U. Perera, IEEE Transactions on Electron Devices, vol. 46, no.4(1999);
- 29- E.Rosencher ,B.Vinter, Optoélectronique, ed, Masson(1998);
- 30- R.C.Jones,"Performance of detectors for visible and infrared radiation" in "advances in electronics", L.Marton, ed, Academic Press,Inc,New York, Vol 5, pp 27-30(1953);
- 31- W. Zissis, "The infrared Handbook", Eds IRIA series in Infrared and Electro-Optics(1993);
- 32- J.N.Humphrey," Optimum utilization of lead sulphide infrared detectors under diverse operating conditions", Appl.Opt.4 (6), 665-675(1965);
- 33- T.H. Johnson, Lead Salt Detectors and Arrays PbS and PbSe, Selected papers on Semiconductor Infrared Detectors, ed, SPIE Optical Engineering Press V MS 66,pp,296-321(1992)(reprinted with permission from Infrared Detectors Proc .SPIE Vol.443,pp.60-94(1984));

***CHAPITRE IV: Elaboration, caractérisation et simulation de
photoconducteurs PbS***

IV.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à déposer et analyser les films de sulfure de plomb élaborés par le bain chimique, afin de cerner les paramètres qui peuvent affecter l'activation infrarouge des films, en particulier, le rôle d'oxydant, et d'autres additifs.

Dans cette partie de thèse, nous avons élaborés des films PbS par différentes solutions chimiques, d'abord sans additifs (uniquement le nitrate ou l'acétate de plomb, l'NaOH ou NH₄OH et la théorée), avec le complexant triéthanolamine (TEA) et avec les oxydants, eau oxygénée (H₂O₂), Hydrazine Hydrate (N₂H₂.H₂O) et l'Hydroxylamine Hydrochloride (NH₂OH.HCl). Pendant le dépôt, on ajoute souvent une petite quantité de nitrate de Bismuth, associé aux solutions avec oxydant.

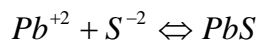
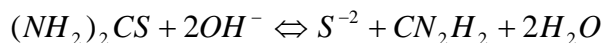
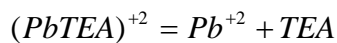
Un travail préliminaire a été effectué pour choisir, d'après la littérature, les concentrations optimales des précurseurs. Les concentrations utilisées dans notre travail sont mentionnées sur le tableau (II.1).

IV.2 Morphologie et structuration des films élaborés

La structure et la morphologie des films élaborés ont été étudiées conjointement par la diffraction des rayons X et le microscope électronique à balayage.

Malgré la simplicité de la méthode de dépôt adoptée dans notre travail, des difficultés ont été enregistrées dans la reproduction de dépôts, à cause de plusieurs paramètres à optimiser à la fois (concentration des réactifs, pH, température, nature et méthodes de préparation des substrats, l'ambiguïté du rôle des additifs...).

Le rôle du triéthanolamine (TEA) est de complexer le composé de plombs afin d'empêcher la précipitation immédiate de PbS. Le mécanisme de croissance attribué et celui d'ion par ion caractérisé par les étapes suivantes:



Cette solution est caractérisée par un long temps d'induction (la durée entre l'ajout du dernier précurseur et le début de formation du PbS). L'épaisseur des films dépend fortement de la quantité et la concentration des réactifs.

La solution sans additifs est caractérisée par un mécanisme d'agglomération de (cluster) qui débute par la formation de (PbOH)₂ suivi par le dépôt de PbS par l'intervention des ions de soufre, à condition que le produit de solubilité ne soit pas

atteint. Généralement, on trouve une petite quantité de poudre de PbS précipité. L'épaisseur des films est limitée entre 150 et 300nm, pour avoir une épaisseur supérieure, on doit refaire le dépôt plusieurs fois sur les mêmes films.

Le rôle des additifs tel que l'Hydrazine ($N_2H_4.H_2O$), Hydroxylamine Hydrochloride ($NH_2OH.HCl$), et le Nitrate de Bismuth, n'est pas encore claire [1]. La première observation est que le temps d'induction (durée entre l'ajout du dernier réactif et le début de formation du film) décroît un petit peu par rapport à la solution sans additifs. De plus, pour l'Hydrazine, il n'y a aucune poudre de PbS qui est associé, l'épaisseur peuvent atteindre 600nm pour un seul dépôt, d'une heure, la répétition de dépôt sur la première couche est excellente (image MEB: figure (IV.10:O)). Pour l'Hydroxylamine, il y a toujours une petit quantité de poudre PbS accompagnée au dépôt, l'épaisseur des films est limité entre 200 et 300nm pour une seul couche d'une heure.

En ce qui concerne le rôle du dopant, le nitrate de Bismuth, on observe que l'ajout de celui-ci, freine le dépôt et minimise l'épaisseur des films. De plus, on a essayé toujours d'augmenter l'épaisseur par la répétition de dépôt plusieurs fois, mais on a remarqué toujours qu'il n'y a pas de dépôt après la première couche, mais le dépôt se fait sur les parois de béccher associé avec une précipitation de PbS. En outre, on enregistre une grande difficulté dans la reproduction de dépôt avec la même solution.

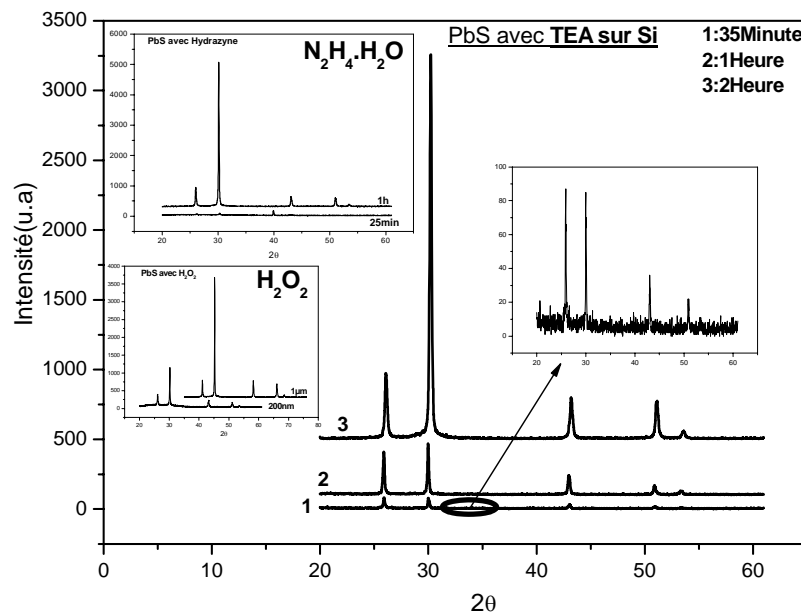
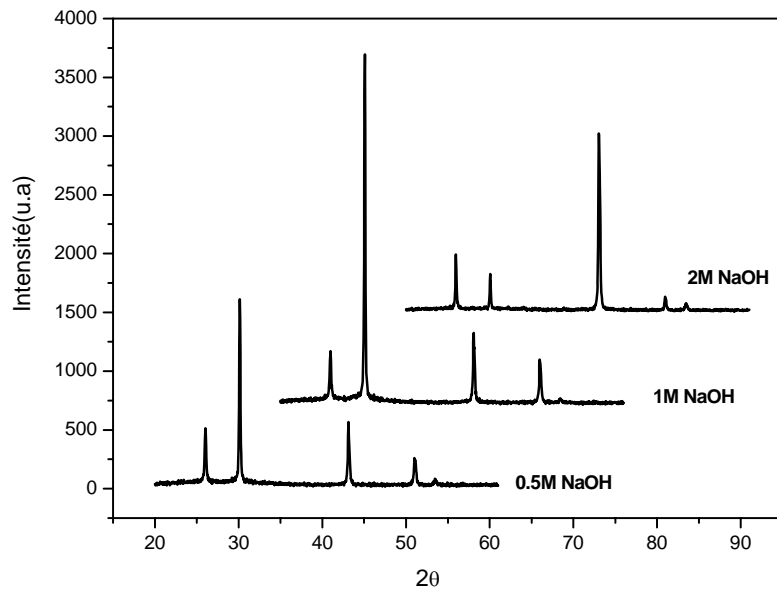


Figure (IV.1): effet d'épaisseur sur les diffractogrammes de DRX



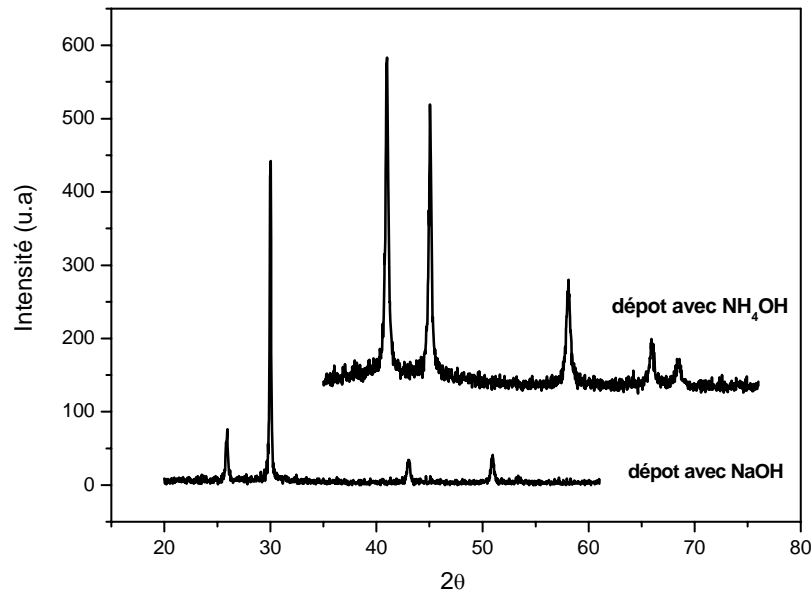
Figure(IV.2): effet d'NaOH sur les diffractogrammes de DRX

La figure (IV.1) montre les diffractogrammes de RX pour différentes épaisseurs des films élaborés par les différentes solutions. A faible épaisseur, la majorité des cristallites sont orienté selon (111) et (200) et au fur et à mesure que l'épaisseur augmente, le rapport (200)/(111) augmente considérablement et la plus part des cristallites devient orienté selon(200).

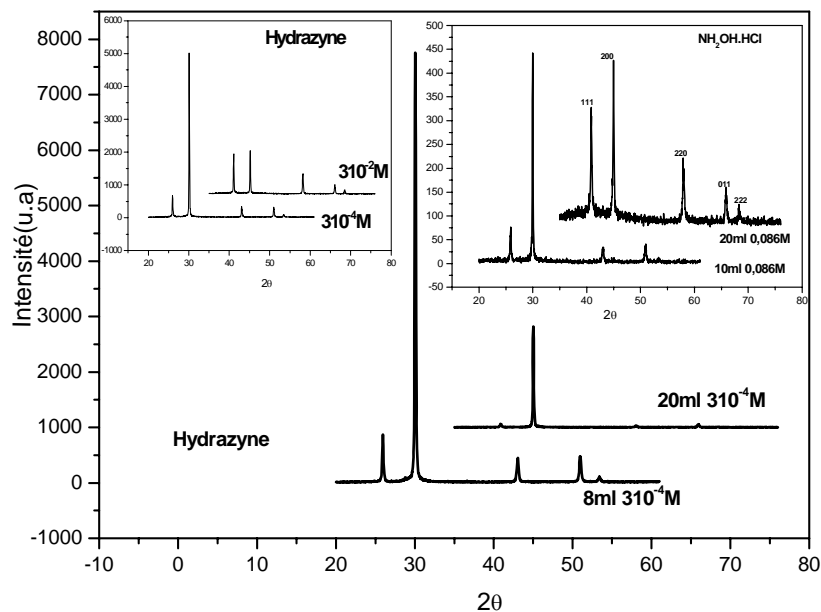
La figure (IV.2) montre l'influence de la concentration du NaOH(du PH) sur la croissance des films, pour de très fortes concentration du NaOH(PH), l'orientation principale de la croissance passe du (200) à (220). La figure (IV.3) montre une comparaison entre le dépôt avec les bases NaOH et NH_4OH , l'Hydroxide de Sodium favorise la croissance selon (200) alors que l'Hydroxyde d'Ammonium préfère l'orientation (111). De plus, NH_4OH augmente le désordre d'orientation et l'augmentation de l'intensité des autres pics.

L'effet de la concentration d'oxydants est présenté dans la figure (IV.4) montrant les diffractogrammes de DRX des films élaborés sous différentes quantité et concentration d'Hydrazine et d'Hydroxylamine. L'augmentation de la concentration d'Hydrazine diminue le rapport(200)/(111), le passage de la concentration d'Hydrazine de $3 \cdot 10^{-4}\text{M}$ à $3 \cdot 10^{-2}\text{M}$ fait passer l'orientation privilégiée du (200) à une orientation partagée entre (200) et (111). Alors, que l'augmentation de la quantité d'hydrazine dans le bécher améliore considérablement le rapport (200)/(111). A très forte quantité d'Hydrazine, les films sont devenus quasi-monocristal. Par contre, l'augmentation de la quantité d'Hydroxylamine diminue le rapport(200)/(111).

En ce qui concerne l'effet de l'eau oxygénée, on a rien observé comme particularité en termes de structure entre le dépôt sans additifs et avec H_2O_2 . Quand au Nitrate de Bismuth, avec sa très faible concentration $2.0610^{-4}M$, il affecte l'égerment les diffractogrammes de DRX (Figure IV.5).



Figure(IV.3): effet de la nature de base sur les diffractogrammes de DRX



Figure(IV.4): effet d'oxydants sur les diffractogrammes de DRX

La figure (IV.6) montre l'effet de recuit à l'air libre sur les diffractogrammes de RX. Comme on peut le voir, le recuit n'apporte rien sur la cristallinités des films, juste une petite décroissance du rapport (200)/(111) pour des films élaboré avec l'Hydrazine et traités à $210^{\circ}C$ pendant 21h, et une petite augmentation de ce rapport

pour des films élaborés avec l'Hydroxylamine et sans additifs suivie d'un recuit à 80°C pendant 72h.

La figure (IV.7) montre une comparaison entre des films élaborés avec les cinq (05) solutions, de même épaisseur. Par rapport aux films sans additifs, l' H_2O_2 n'apporte pas un changement sur l'orientation, pour TEA et $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$, il y a une légère décroissance du rapport (200)/(111). En ce qui concerne l'Hydrazine, celui-ci apporte une importante amélioration d'orientation selon(200) (Tableau (IV.1)).

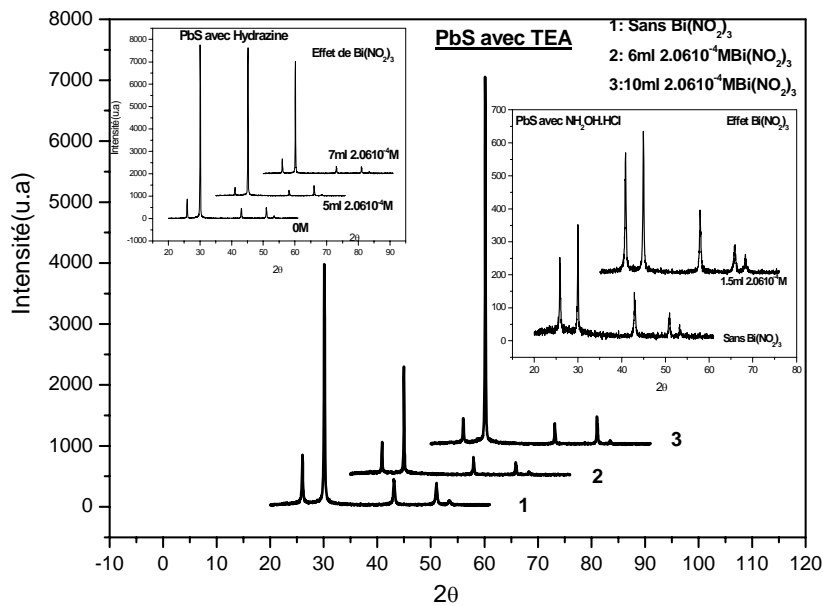
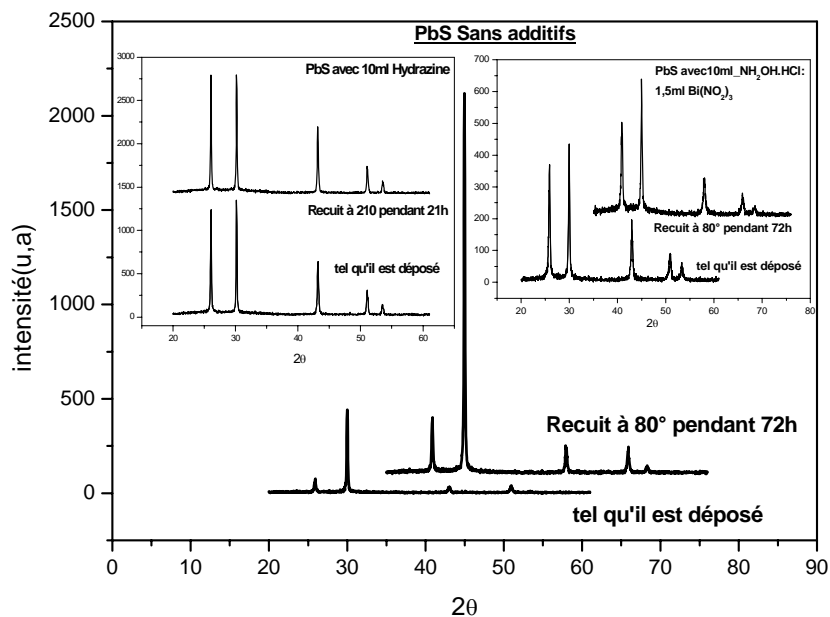
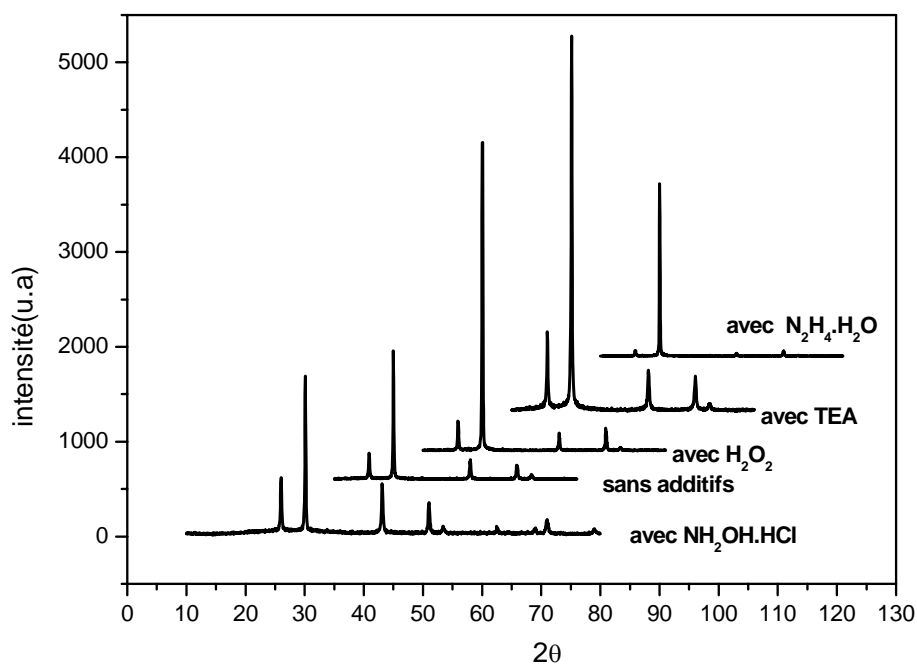


Figure IV.5: effet de la de l'ajout de Nitrate de Bismuth sur les diffractogrammes de DRX



Figure(IV.6): effet de recuit sur les diffractogrammes de DRX



Figure(IV.7): effet d'oxydant sur les diffractogrammes DRX de différentes solutions de dépôt

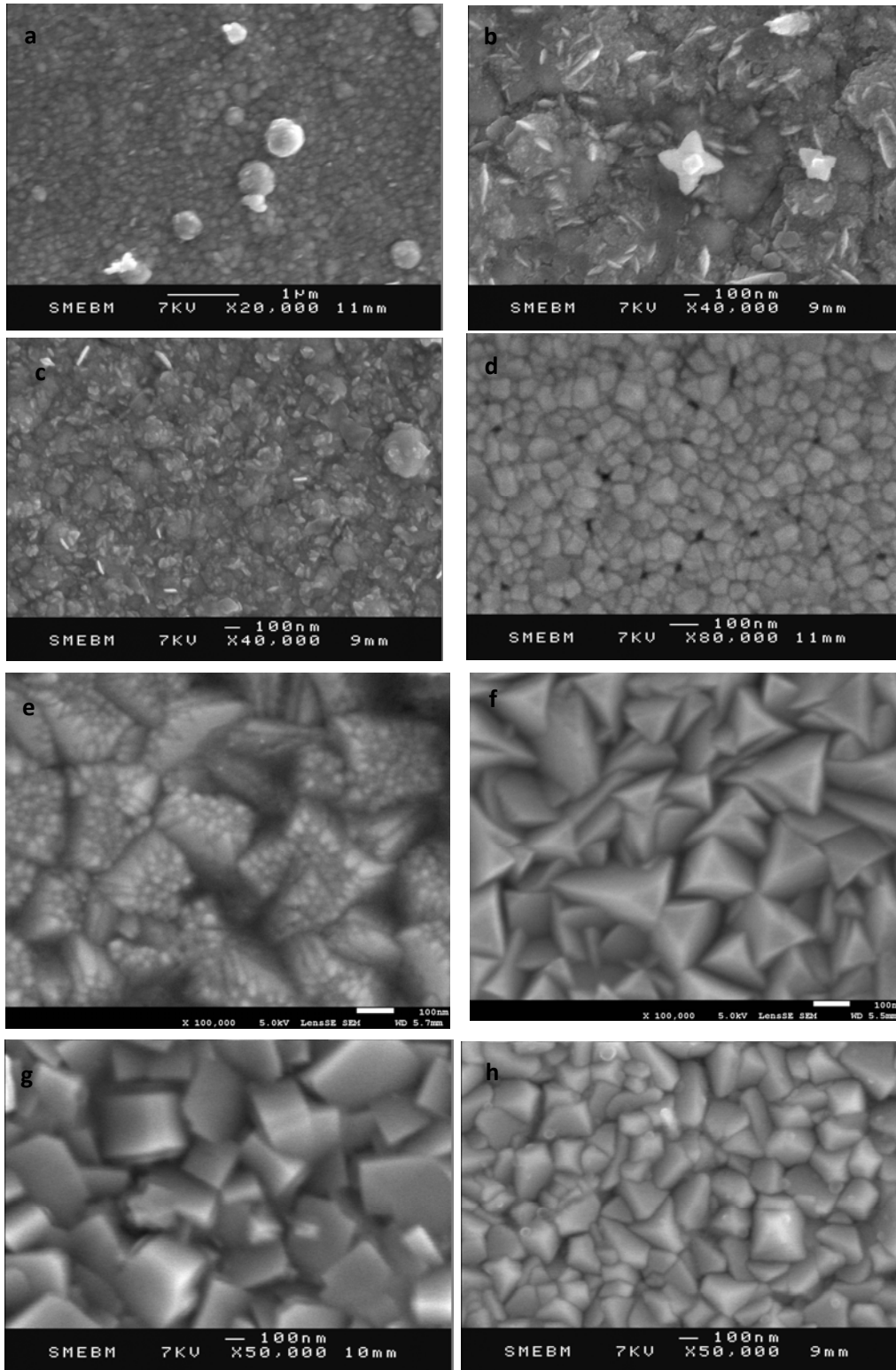
Echantillon	I(200)/I(111)	FWHM (200)	Taille de cristallites	Taille des Grains (MEB)
Sans additif avec NaOH	4,91	0,150°	58nm	250-300nm
Avec NH ₂ OH.HCl	2,75	0,172°	50nm	257-350nm
Avec TEA	4,7	0,192°	46nm	100-145nm
Avec H ₂ O ₂	10,15	0,178°	48nm	350-400nm
Avec N ₂ H ₂ OH. H ₂ O	30	0,145°	60nm	250-450nm
Sans additif avec NH ₄ OH.	0,857	0,192°	42nm	350nm

Tableau (IV.1): Rapport d'orientation et taille de grain d'après les spectres DRX

En comparaison avec les images MEB, nous avons enregistré une différence importante dans la mesure de la taille des grains. A partir de ces images, nous avons constaté que le dépôt avec le TEA est caractérisé par des croissances hétérogènes (différentes tailles de précipités s'accrochent au film au cours de dépôt). Pour les dépôts ayant un rapport de quantité Pb/TEA =1(5ml de chaque précurseur), la taille des grains est au environ de 100 nm(Image a). Pour un rapport de 2, l'hétérogénéité de croissance devient importante avec une inhomogénéité dans la taille des grains (Image b)(entre 230-300nm). Le dopage avec Bi minimise encore la taille des grains (170nm)(Image c).

Les images (d et e) sont des images des films déposés sans aditifs pour 150nm et 1 μ m d'épaisseur, la taille des grains passe de 90nm pour une épaisseur de 150nm à 250-300nm pour 1 μ m d'épaisseur. La taille des grains des dépôts sans additif avec NH₄OH (image f) et avec H₂O₂(image g) sont 350nm et 350-400nm respectivement. L'augmentation de la concentration d'Hydrazine change la taille des grains de 100nm à 250-350nm pour un changement de concentration de 10ml de 310⁻² M à 10ml de 310⁻⁴ M respectivement. Le dopage avec Bi minimise la taille des grains de 300-350nm pour des films sans dopage vers 200-250nm pour des films préparés avec l'ajout de 5ml de 210⁻⁴M de Nitrate de Bismuth (image k) et vers 90-120nm pour des films préparés avec l'ajout de 7ml de 210⁻⁴M de Nitrate de Bismuth (image i) respectivement.

L'augmentation de la concentration d'NaOH de 0.69M (image i) à 1M et 2M change la morphologie de surface en changeant l'orientation des cristallites (image l et n respectivement). La taille des grains demeure difficile à estimer. L'utilisation de l'Hydroxylamine Hydrochloride (NH₂OH.HCl) comme oxydant (image m) augmente la taille des grains par rapport au dépôt sans additifs pour les mêmes épaisseurs (250nm) de 170nm à 257-300nm. Enfin, l'image (O) représente la vue de tranche de deux couches d'un film déposé en utilisant l'Hydrazine. L'épaisseur mesuré par le MEB et le pofilomètre a quasiment la même valeur.



Figure(IV.8):Image MEB des films PbS:(a:[Pb]/[TEA]=1) (b:[Pb]/[TEA]=2) (c:[Pb]/[TEA]=2) avec TEA, (d) Sans oxydant avec NaOH 150nm, (e) Sans oxydant avec NaOH 1 μ m, (f) Sans oxydant avec NH₄OH, (g) avec H₂O₂ comme Oxydant, (h) avec N₂H₂OH. H₂O comme Oxydant (10ml ,310⁻²M.)

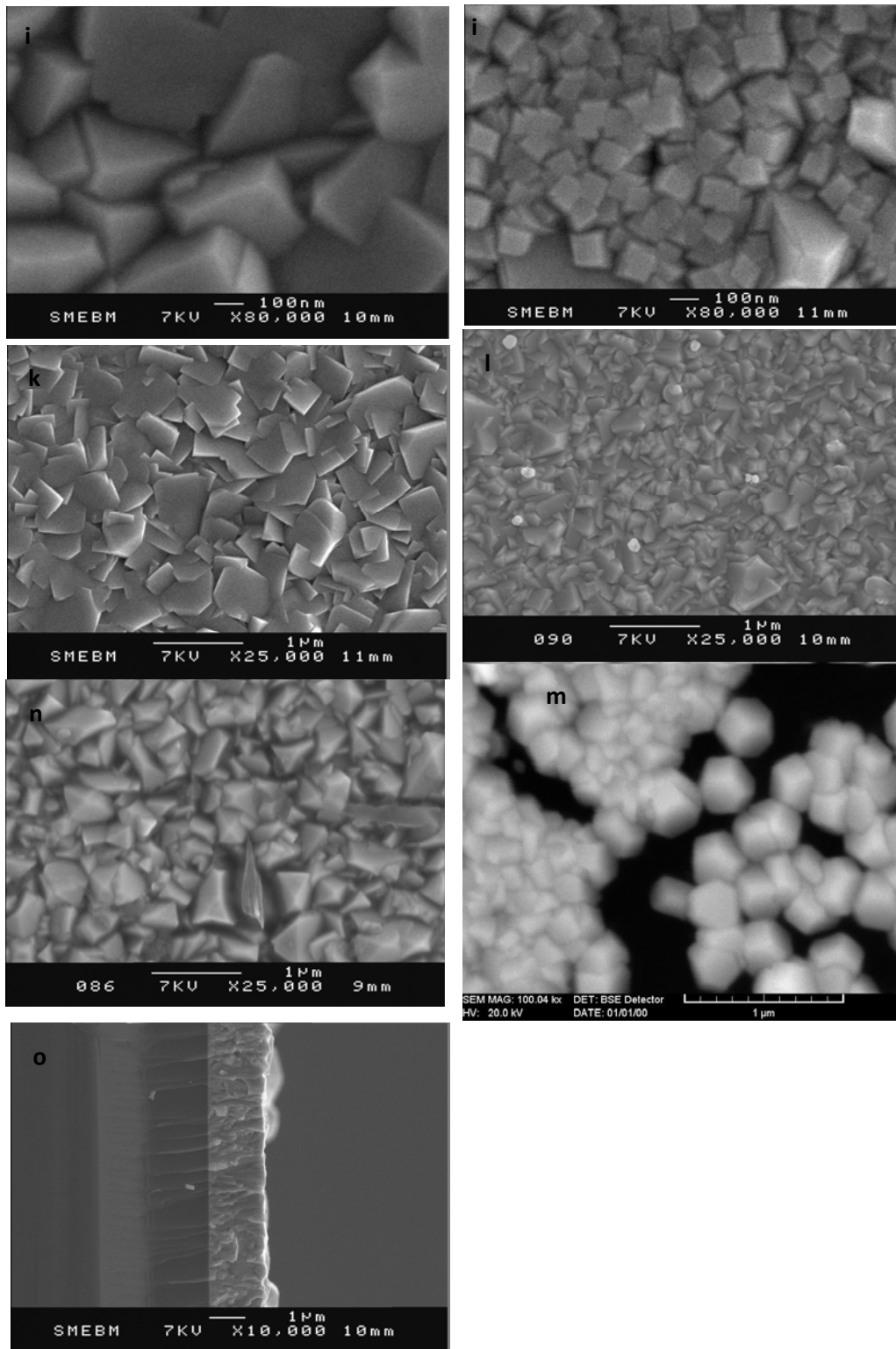
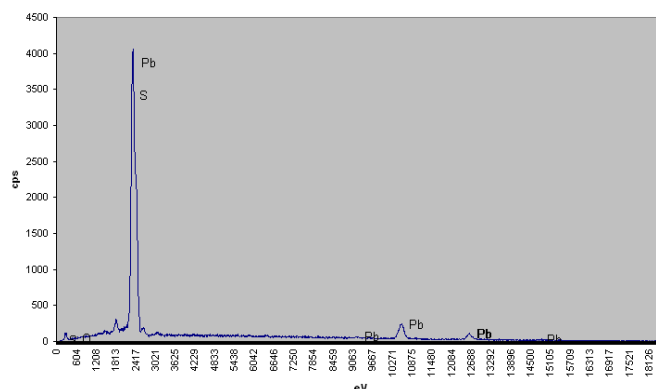


Figure (IV.9): Image MEB des films PbS: (i) avec N_2H_2OH . H_2O comme Oxydant (10ml, 310^{-4} M), (j) avec N_2H_2OH . H_2O comme Oxydant (10ml, 310^{-4} M + dopé Bi 7ml de 2.0610^{-4} M) (k) avec N_2H_2OH . H_2O comme Oxydant (10ml 310^{-4} M + Dopé Bi 5ml 2.0610^{-4} M), (l) i avec 1M NaOH, (n) i avec 2M NaOH, (m) dépôt avec $NH_2OH.HCl$ comme oxydant, (o) vue de tranche.

L'analyse élémentaire par EDX montre que ces films, quelque soit la solution utilisée sont stœchiométriques, ils sont composés uniquement de la phase PbS avec un rapport $[Pb]/[S]=1$ (figure IV.10)

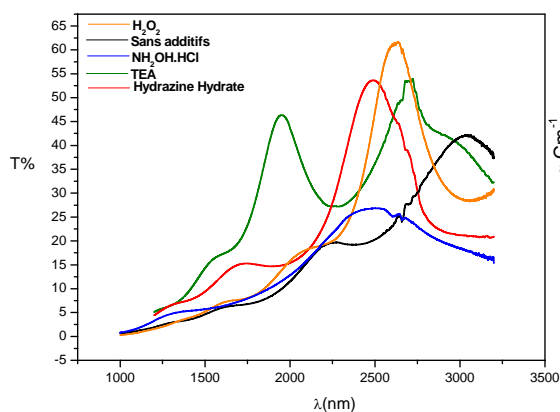


Figure(IV.10): Spectre EDX d'un film PbS

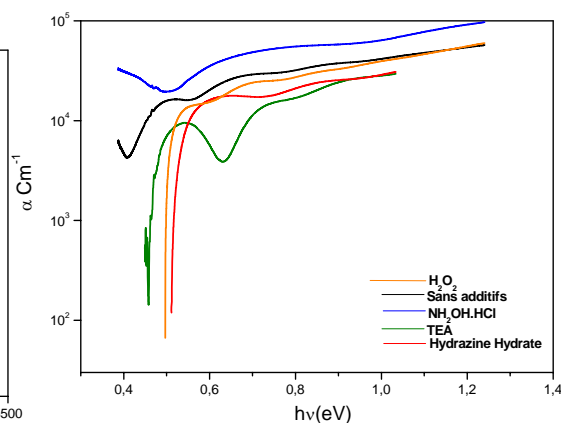
IV.3 Caractérisations optiques

IV.3.1 Spectroscopie Uv-visible-NIR

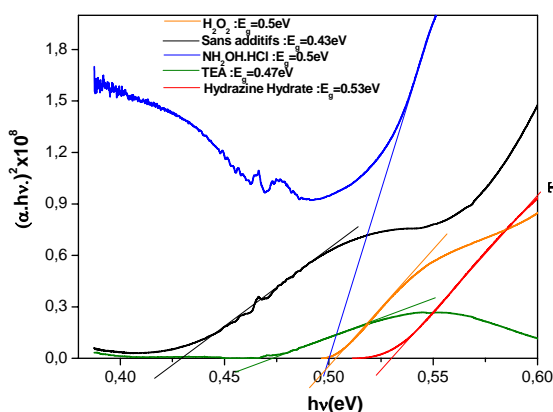
Etant donné que la plage de détection du PbS est de 1-3 μ m à l'ambiante, elle constitue le dernier stade de fonctionnement de l'appareil d'absorption UV-VIS-VIR. Cependant, l'utilisation de cette technique est très importante pour étudier les capacités optiques d'absorption et de transmission. La figure(IV.11) représente les transmittances des films élaborés par les différentes solutions, à part les films élaborés sans oxydant, toutes les autres films sont caractérisées par un maximum au voisinage de 2.5 μ m, la mesure du coefficient d'absorption, et par conséquent le gap (figures(IV.12) et(IV.13)), montre une variation des gaps entre 0,43eV pour des films élaborés sans additifs et 0,53eV pour ceux élaboré par l'hydrazine, entre les deux on trouve, le gap des films élaboré avec TEA de 0,47eV, avec H₂O₂ et NH₂OH.HCl est de 0,50eV.



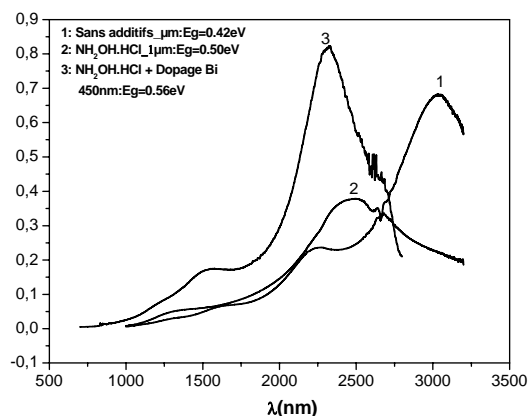
Figure(IV.11): Transmittances des différents films PbS



Figure(IV.12): Coefficient d'absorption des films PbS

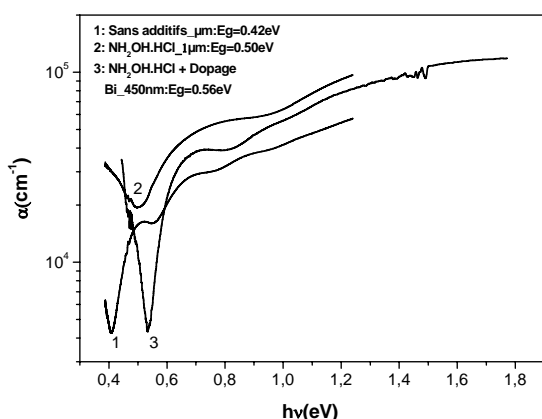


Figure(IV.13):Tracé de $(\alpha hv)^2$ vs $h\nu$

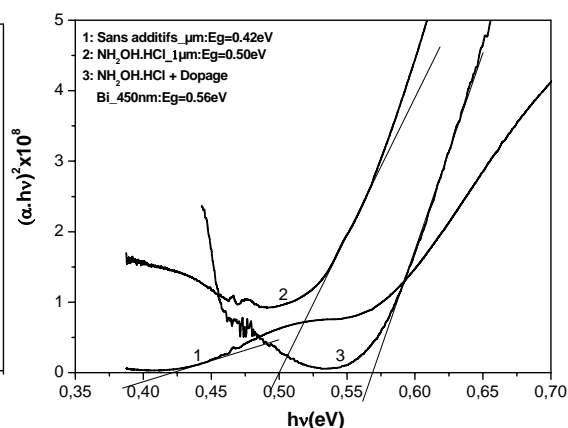


Figure(IV.14):Transmittances des films PbS élaborés par l'ajout de $NH_2OH.HCl$ Avec et sans dopage par $Bi(NO_3)_2$

Les figures (IV.14, 15 et 16) montrent la transmittance, le coefficient d'absorption et les mesures du gap optique des films élaborés par l'Hydroxylamine, sans et avec dopage par le Nitrate de Bismuth. Les films dopés montrant un décalage du gap vers 0,56eV par rapport à ceux élaborés sans dopage Bi de 0,50eV et sans additifs de 0,43eV.



Figure(IV.15):Coefficient d'absorption des films PbS de la figure(IV.15)

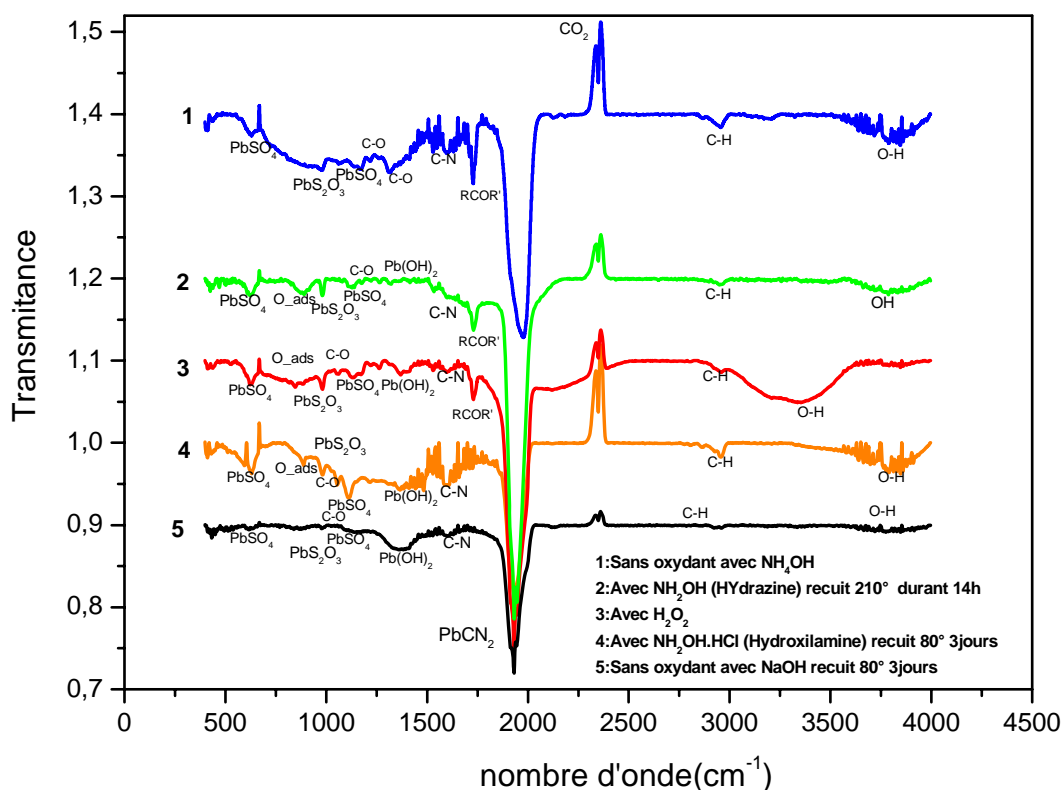


Figure(IV.16):Tracé de $(\alpha hv)^2$ vs $h\nu$

IV.3.2 Spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier FTIR

Il y a peu d'articles dans la littérature traitant la caractérisation FTIR des films minces de Pb, élaborés par le bain chimique, et cela est due, au nature complexe du spectre FTIR, engendrant une multitudes de pics, de différentes groupes, OH,NH, CH et CO, en plus d'autre pics, associer au liaisons possibles entre Pb, O, H et S. La sensibilisation infrarouge est souvent liée à la présence des phases $PbSO_4$ et $PbCN_2$ (lead cyanamide) [2,3]. La figure (IV.17) montre la transmittance infrarouge

des films PbS déposés par les différentes solutions. Le pic au voisinage de 1950 cm^{-1} est attribué à la présence de PbCN_2 [3]. Le sulfate de plomb (PbSO_4) apparaît entre $1050\text{-}1150 \text{ cm}^{-1}$ et entre 610 et 630 cm^{-1} [3, 4,5]. Le thiosulfate de plomb (PbS_2O_3) apparaît entre $1120\text{-}1140 \text{ cm}^{-1}$ et $983\text{-}998 \text{ cm}^{-1}$ [5, 6,7]. D'autres pic liés au différentes formes d'adsorption d'oxygène apparaissent au voisinage de $754,885$ et 1220 cm^{-1} [6], le doublet à 2356 cm^{-1} est caractéristique du CO_2 , le groupe fonctionnel d'hydroxyle (OH) apparaît dans la bande de $3200\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$ [8], dans notre cas, il est décalé vers 3900 cm^{-1} , l'appariation de ce groupe est confirmé par la présence des liaisons C-O entre 1000 et 1300 cm^{-1} , s'il y a pas la présence de C-O, la bande $3200\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$ est caractéristique dans ce cas du groupe (NH) qui possède des fréquences de vibrations quasi identiques [8]. La forte bande apparaît à 1720 cm^{-1} pour les films déposés par addition de l'eau oxygéné, l'Hydrazine et ceux déposés sans oxydant par l'utilisation de d'Hydroxide d'ammonium (NH_4OH), est attribuée à la présence de groupe fonctionnel de carbonyl de ketone (RCOR') [8]. L'hydroxide de plomb Pb(OH)_2 apparaît à $1390\text{-}1410 \text{ cm}^{-1}$ [5,6], la vibration de liaison C-H apparaît au voisinage de $2850\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ [8], et la liaison C=N entre $1550\text{-}1640 \text{ cm}^{-1}$, d'autres pic attribuées au CH_2 peuvent être présent dans la bande $1364\text{-}1475 \text{ cm}^{-1}$ [8].



Figure(IV.17): Transmission FTIR des films PbS élaborés par différents oxydants


Position de pic	Attribution	Références
610-630	PbSO ₄	[3,4,5]
754, 885,1220	Adsorption d'oxygène	[6]
1050-1150	PbSO ₄	[3,4,5]
1120-1140	PbS ₂ O ₃	[5,6,7]
983-998	PbS ₂ O ₃	[5,6,7]
1000-1300	C=O	[8]
1390-1410	Pb(OH) ₂	[5,6]
1550-1640	C=N	[8]
1364-1475	CH ₂	[8]
1720	RCOR' 	[8]
1950	PbCN ₂	[3]
2356	CO ₂	
2850-3000	C-H	[8]
3200-3600	OH-et-NH (Groupes fonctionnels)	[8]

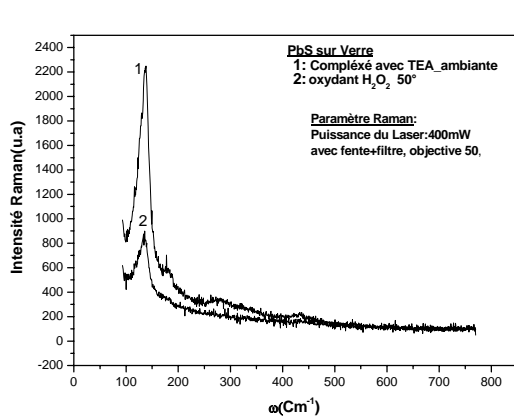
Tableau (IV.2): Récapitulatif de positions de pics et leurs attributions des films

Seuls les films préparés par l'ajout d'Hydroxylamine Hydrochloride (NH₂OH.HCl) comme oxydant, présentent des pics clairs de PbSO₄ à 1110 cm⁻¹ auxquels l'activation infrarouge est souvent attribuée. Ceci peut être à l'origine des réponses photoélectriques infrarouges mesurées uniquement par ces films.

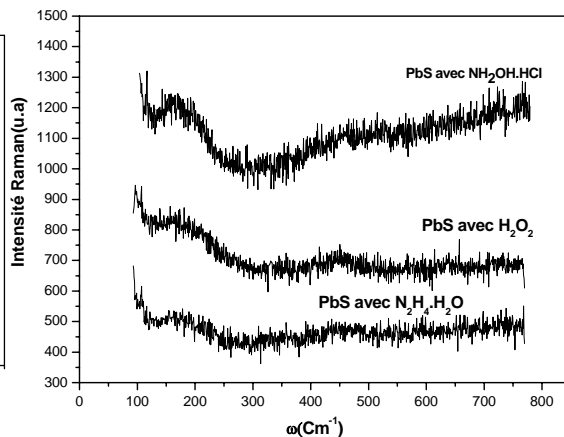
IV.3.3 Spectroscopie Raman

Le sulfure de plomb appartient au groupe d'espace de symétrie Fm3m(O_h⁵) [9,10]. Dans le centre de la premier zone de Brillouin, un mode optique T_{1u} est prévu active en infrarouge et pas de mode fondamentaux prévu active en Raman [10]. Les modes qui sont prévus actives en Raman sont ceux qualifiés "overtone" correspondant au règles de combinaison (T_{1u} x T_{1u}= A_{1g}+ E_g+ T_{1g}+ T_{2g}) [10]. Le mode optique T_{1u} est séparé en mode optique longitudinales (LO), observé à 209Cm⁻¹ et en mode transversale (TO), observé à 65 Cm⁻¹ [10,11]. En générale, le sulfure de plomb est un mauvais diffuseur Raman, à la puissance d'excitation ordinaire d'un laser d'Argon de 514nm, il n'y a que du bruit, aucun signal n'a été discerné. Les modes commencent à s'apparaître aux fortes puissances d'excitation et avec des temps moyens d'acquisition (10-15min). En revanche, les modes sont bien claires par des Raman utilisant le laser rouge (He-Ne) [12]. La figure (IV.18) représente le spectre Raman de deux échantillons élaborés avec TEA (ambiante) et H₂O₂ (50°), on y observe qu'un seul

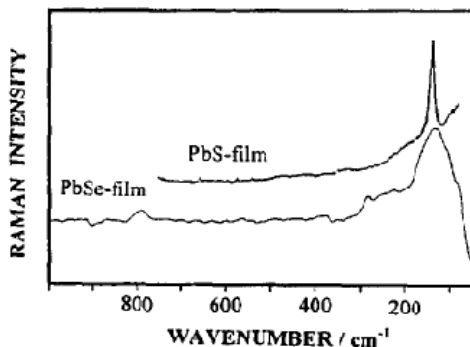
mode de vibration au environ de 140cm^{-1} , détecté avec un laser Ar^+ de 514nm et une puissance de 400mW , semblable à celui rapporté dans la référence [9]. La figure (IV.19) montre les spectres Raman des films élaborés à l'ambiante par l'Hydrazine, l'eau oxygénée et l'Hydroxylamine hydrochloride, en utilisant toujours un laser Ar^+ de 514nm avec une puissance de 400mW pour l'hydrazine et l'eau oxygénée et 250mW pour celui élaboré avec l'hydroxylamine. Les spectres sont semblables, montrant une bosse couvrant deux pic à 150 et 210cm^{-1} , et un pic de très faible intensité au environ de 450cm^{-1} . Ces mêmes pic sont rapportés dans la littérature [10, 11, 12,13]. Le mode optique de vibration à 210cm^{-1} peut être attribué à la diffusion des phonons LO au centre de la zone de Brillouin (qui ne sont pas normalement actives, mais ils peuvent devenir observables par l'interaction de Frohlich dans le cas ou la fréquence de laser et au voisinage de la transition de résonance inter-bande [10, 11, 12,13]. Le même mécanisme et à l'origine de la diffusion des deux phonons LO (effet Raman de deuxième ordre) à la fréquence 450cm^{-1} [14,15]. La fréquence de 150 peut être attribuée au phonon de mode "overtone" de combinaison $\text{TA}+\text{LO}$, le long de la direction, $\Sigma(\sim(50+100)\text{Cm}^{-1}=155\text{Cm}^{-1})$ figure (II.5) [14].



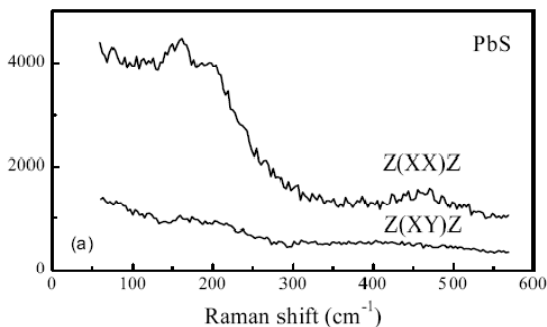
Figure(IV.18): Spectres Raman des films PbS élaborés par TEA et $\text{H}_2\text{O}_2(50^\circ)$



Figure(IV.19): Spectres Raman des films PbS élaborés par l'Hydrazine, H_2O_2 et l'Hydroxylamine



Figure(IV.20): Spectres Raman de [8]



Figure(IV.21): Spectres Raman de [14]

IV.4 Caractérisation électrique

Les propriétés de transport sont d'une grande importance pour déterminer la conformité des matériaux élaborés avec les exigences des applications. La conductivité est un facteur important qui indique des informations fiables sur le phénomène de transport et d'autres propriétés physique des matériaux. La conductivité électrique d'un semi-conducteur en polarisation continue, à la température T, est donnée par

$$\sigma_{DC} = \sigma_0 \exp\left(\frac{-\Delta E}{KT}\right)$$

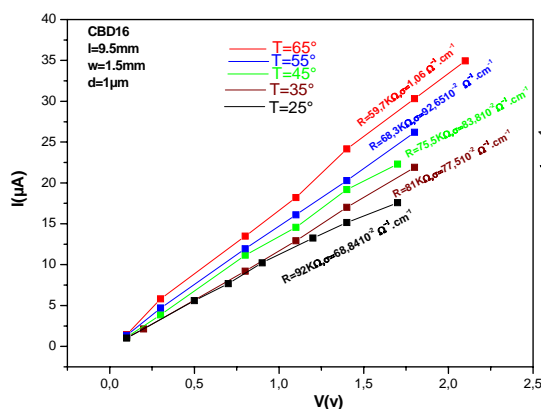
Avec ΔE l'énergie d'activation et k la constante de Boltzmann. De cette équation on peut écrire

$$\ln \sigma_{DC} = \ln \sigma_0 - \left(\frac{\Delta E}{KT}\right)$$

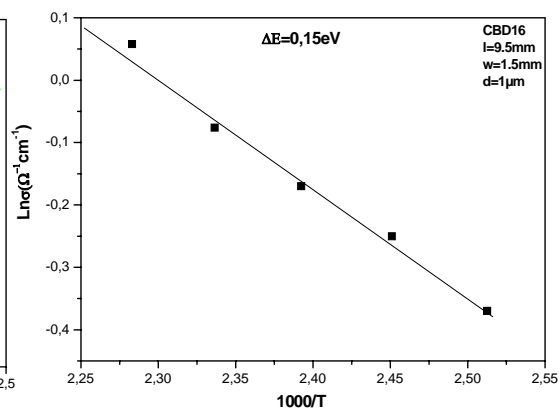
Ou bien

$$\ln \sigma_{DC} = -\left(\frac{\Delta E}{1000K}\right)\left(\frac{1000}{T}\right) + \ln \sigma_0$$

Les films élaborés sont soumis à l'analyse électrique de courant-tension à l'obscurité. Les figures (IV.22) et (IV.23) montrent la variation du courant d'obscurité sous différente température, et le logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température pour un film élaboré par l'hydrazine. Les courants mesurés augmentent avec la température, les résistances et les conductivités déduites, par la suite, sont au environ de 92K Ω et 70 x10⁻² $\Omega^{-1}cm^{-1}$, à l'ambiante, respectivement. L'énergie d'activation qui en découle est de l'ordre de 0,15eV, elle est en accord à celle publiée dans la littérature [16,17].

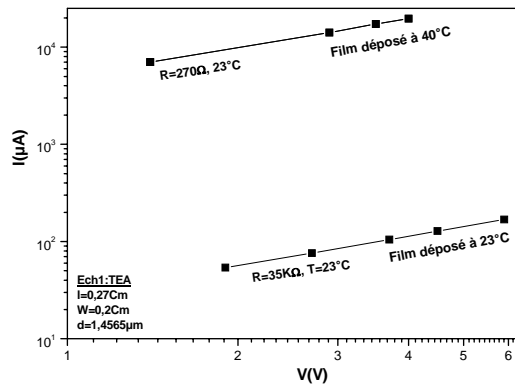


Figure(IV.22):Caractéristique I(V) en fonction de T

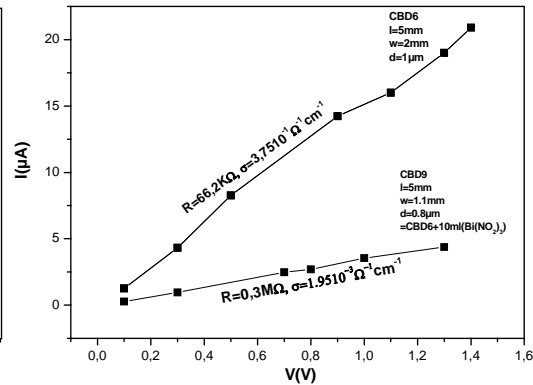


Figure(IV.23):Conductivité d'obscurité en fonction de T

Les figures (IV.24) et (IV.25) montrent l'influence de la température de dépôt et le dopage avec le Nitrate de Bismuth, sur les caractéristiques I(V), d'un film élaboré avec TEA, le passage de la température de dépôt de 23°C à 40°C augmente le courant d'obscurité avec un rapport supérieure à 100. La résistance passe de 35KΩ à 270Ω. D'un autre coté, L'ajout de 10ml de 2,0610⁻⁴M de (BiNO₂)₃ diminue la conductivité à l'obscurité de 3,710⁻¹Ω⁻¹cm⁻¹ à 210⁻³Ω⁻¹cm⁻¹.



Figure(IV.24): effet de la température de dépôt sur les Caractéristique I(V)



Figure(IV.25): effet de l'ajout (BiNO₂)₃ sur les Caractéristique I(V)

IV.9 Luminescence des films PbS

Afin d'analyser le pouvoir radiatif des films PbS, nous avons effectué des images Cathodo-luminescences(CL). Cette technique est intégrée avec le MEB destinés aux analyses EDX avec une plage de détection allant du proche infrarouge jusqu'au proche ultraviolet. Elle consiste à irradier les films à analyser par un faisceau d'électron pour généré des paires électron-trous au sein du semi-conducteur, le retour à l'équilibre du matériau est accompagné par une émission radiative caractéristique des transitions bande à bande, bande-niveau localisé et enter niveaux localisés figure (IV.26). Les images (IV.27) (IV.28) représentent des images CL pour deux films PbS élaborés par l'ajout à la solution de base (Nitrate de Plomb+NaOH+Thiourée), le triethanolamine (TEA) et l'hydrazine hydrate. La taille de grains estimés par ces images est semblable à celle du MEB (Figures (IV.29, 30)).

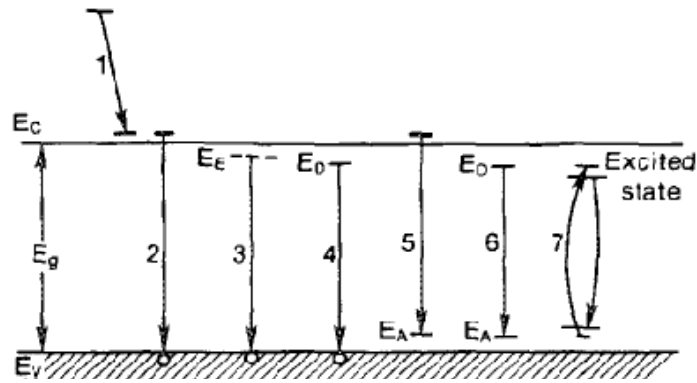
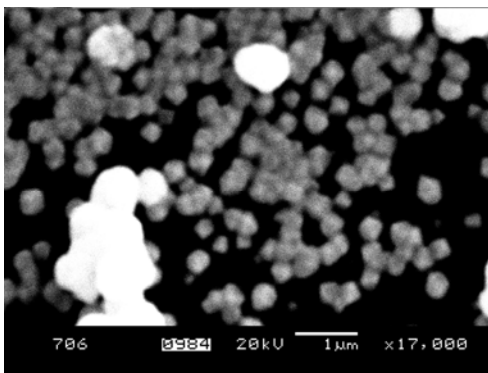
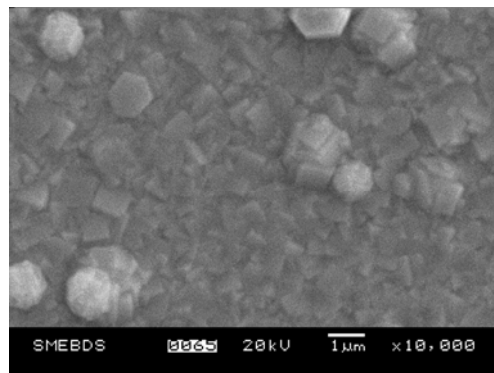


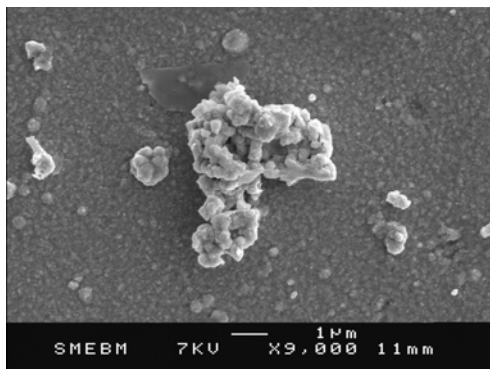
Figure (IV.26) : Les différentes transitions radiatives possibles entre la bande de conduction(E_C), de Valence(E_V) et niveaux localisés d'exciton(E_E), de donneur(E_D) et d'accepteur(E_A) dans un semi-conducteur à gap direct [18]



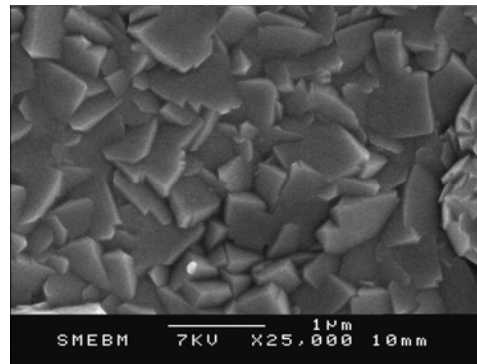
Figure(IV.27) : Image CL d'un film PbS élaboré avec TEA



Figure(IV.28) : Image CL d'un film PbS élaboré avec l'hydrazine



Figure(IV.29) : Image MEB du même film de la figure (IV.27) avec un autre endroit



Figure(IV.30) : Image MEB du même film de la figure (IV.28) avec un autre endroit

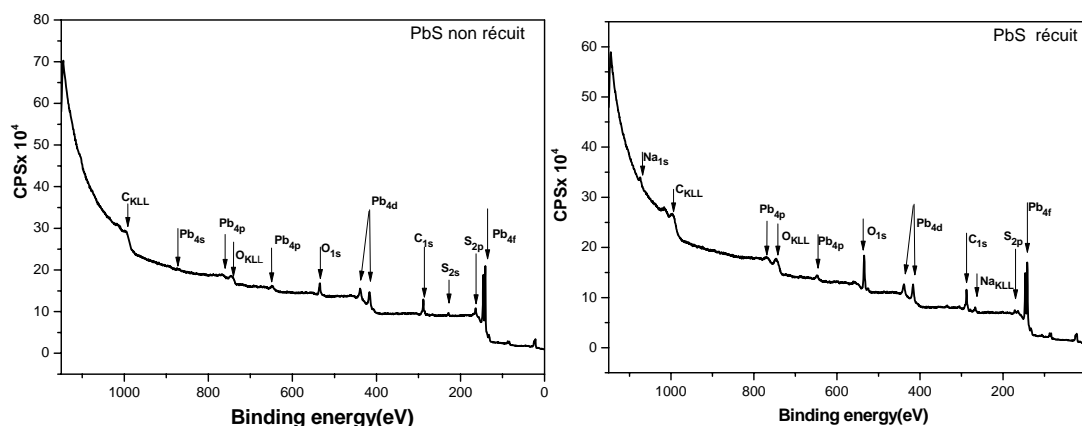
IV.6 Spectroscopie de photoélectrons X

La photoconductivité remarquable de sulfure de plomb (sels de plomb) est souvent liée à la présence d'oxygène dans ce matériau (matériaux); sans oxydation, ils ne sont pas photoconducteurs. Dans le but d'étudier la composition chimique, les produits et les mécanismes d'oxydation de surface, des échantillons élaborés par l'Hydrazine (avec et sans recuit) et l'eau oxygénée ont été analysés par l'XPS. Cette technique de caractérisation est couramment baptisée spécifique de surface, due à l'intervalle d'analyse limité entre 2 et 10 nm. Les photoélectrons quittant l'échantillon sont collectés par un analyseur hémisphérique donnant un spectre possédant une série de pics. Les énergies des pics sont caractéristiques de chaque élément. La surface des pics est utilisée pour déterminer la composition en surface. La forme de pic et l'énergie de liaison peuvent être affectées par l'état et l'environnement chimique d'atome émetteur. Cependant, l'XPS peut fournir aussi bien des informations chimiques de liaison que la composition de surface. Mise à part l'Hydrogène et l'Hélium, l'XPS peuvent détecter toutes les autres éléments présents avec des concentrations $>0,1\%$ atomique.

L'information sur tous les éléments présents dans un film mince peut être obtenue par le spectre XPS de balayage étendue. Alors, que le détail d'information sur chaque élément est obtenu par le spectre de balayage étroit.

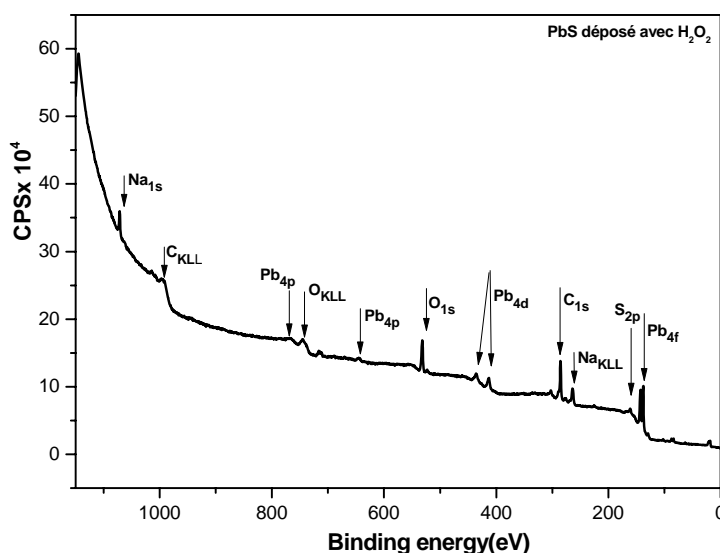
IV.6.1 Spectres de balayage étendu

Les éléments présents à la surface due à la contamination, l'oxydation et l'adsorption peuvent être observés par un spectre de balayage étendu. Les figures (IV.31)(IV.32)(IV.33) montrent des spectres XPS d'un balayage étendu des films élaboré par l'Hydrazine(recuit à 210°C et non recuit) et l'eau oxygéné. Ces spectres montrent la présence de O(1S), C(1S), Na(1S), S(2P) et Pb(4f).



Figure(IV.31): Spectre XPS étendu d'un film PbS élaboré par L'hydrazine Sans recuit

Figure(IV.32): Spectre XPS étendu d'un film PbS élaboré par L'hydrazine avec recuit à 210°C pendant 21h

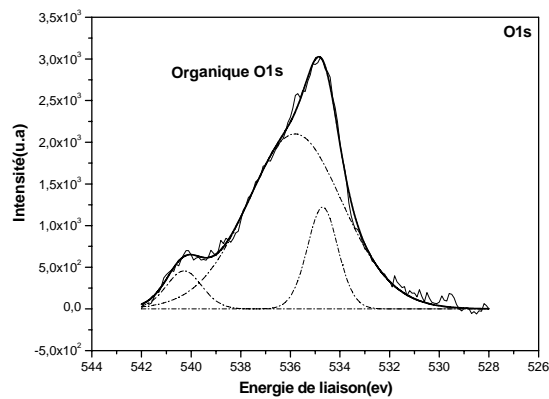


Figure(IV.33): Spectre XPS étendu d'un film PbS élaboré par H_2O_2

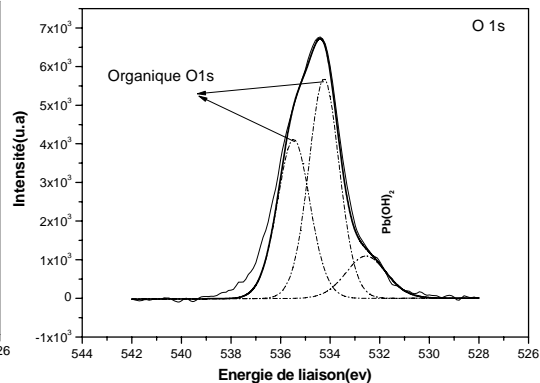
IV.6.2 Spectres de balayage étroit

Pour plus de détail, nous avons réalisé un balayage étroit de O(1S), C(1S), Na(1S), S(2P) et Pb(4f). Le détail de composition est rapporté au tableau (IV.3). Il est très important de faire la de-convolution de ces spectres pour exploiter les différents pics associés. Généralement, l'oxyde de plomb, le carbonate de plomb, l'hydroxyde de plomb et le sulfate (thiosulfate) de plomb ont été détectés par l'XPS à la surface de la galène (PbS naturel). Les valeurs des énergies de liaisons ont été rapportées depuis les références [19, 20, 21, 22, 23, 24]. Les figures (IV.34) (IV.35) et (IV.36) montrent les spectres d'oxygène O1s de ces trois échantillons. Dans cette région, les énergies de liaisons entre 529,7eV-529,9eV sont attribuées à l'oxyde de plomb PbO [19,20], entre 531,3 eV-531,4eV au carbonate de plomb $PbCO_3$ [19,20], entre 532,6eV-532,8eV à

l'hydroxyde de plomb $Pb(OH)_2$ [19,20], et entre 531,7eV-532,1eV au sulfate de Plomb $PbSO_4$ [19,20,21]. Les fortes énergies de liaisons (> 533 eV) sont attribuées aux liaisons d'oxygène avec les contaminants organiques [19]. Le dépôt de PbS avec l'Hydrazine contient des contaminations organiques, le recuit à 210°C, fait apparaître l'Hydroxyde de plomb. Alors, que le dépôt de PbS avec l'eau oxygénée ne contient plus ces contaminants organiques, on y enregistre la présence de l'Hydroxyde de plomb à 532,8eV et le sulfate de plomb à 531,8eV.

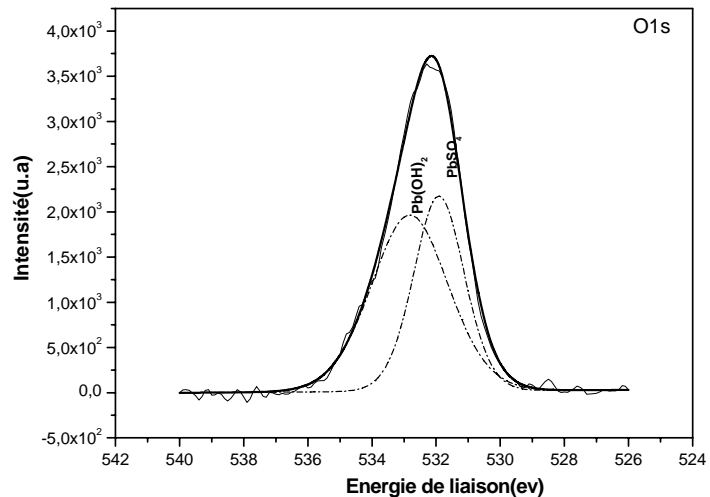


Figure(IV.34): Fit du Pic O1s d'un film PbS élaboré par l'Hydrazine sans recuit



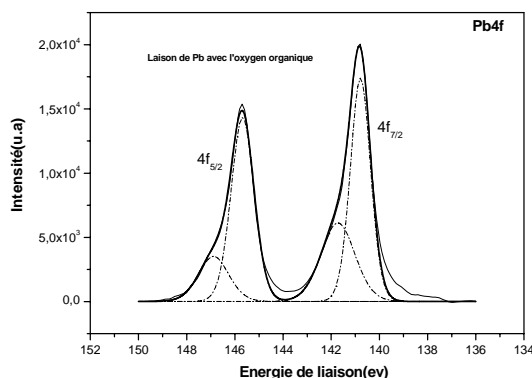
Figure(IV.35): Fit du Pic O1s d'un film PbS élaboré par l'Hydrazine avec recuit

Figure(IV.36): Fit du Pic O1s d'un film PbS élaboré par H_2O_2

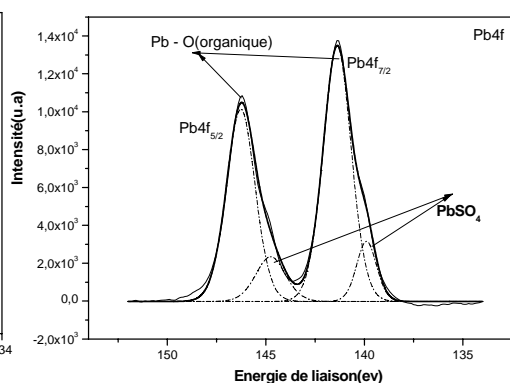


La présence de $Pb(OH)_2$ est le siège d'une interrogation posée par *P. Nowak et al* [20] puisque ce composé n'existe normalement qu'avec l'eau.

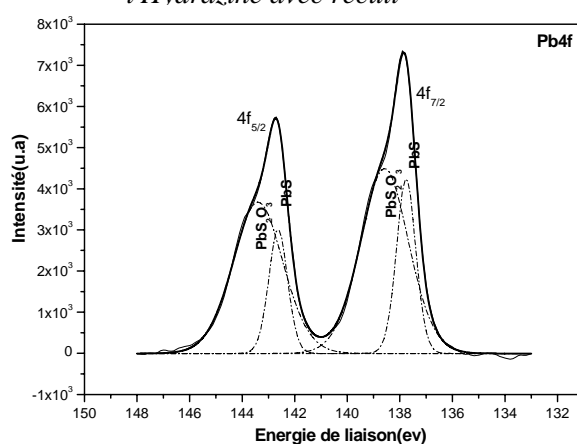
Les figures (IV.37), (IV.38) et (IV.39) montrent les spectres de plomb Pb4f de ces trois échantillons. Dans cette région, le monoxyde de plomb PbO apparaît au voisinage de 137,9eV [20,21,22], l'Hydroxyde de plomb Pb(OH)₂ au voisinage de 138.4 eV [20], le thiosulfate de plomb PbS₂O₃ au voisinage de 138,6 eV [21,23], le PbSO₃ à 138.8 eV [21] et le sulfate de plomb PbSO₄ entre 139,3eV – 139,7eV [20,21], la liaison Pb-S apparaît à 138eV [21] et 137,4eV [23]. Le dépôt de PbS avec l'Hydrazine sans recuit fait apparaître uniquement des liaisons de plomb au énergies supérieure à 140eV dues aux contaminations organiques, le recuit à 210°C, fait apparaître l'Hydroxyde de plomb à 139,8eV. Alors, que le dépôt de PbS avec l'eau oxygéné ne contient plus ces contaminants organiques, on y enregistre la présence de la liaison Pb-S à 137,7eV et le thiosulfate de plomb à 138,6eV.



Figure(IV.37): Fit du Pic Pb4f d'un film PbS élaboré par l'Hydrazine sans recuit

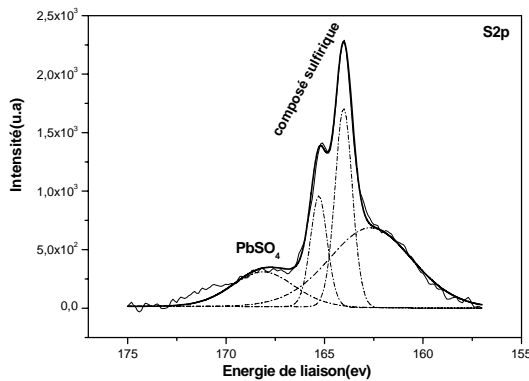


Figure(IV.38): Fit du Pic Pb4f d'un film PbS élaboré par l'Hydrazine avec recuit

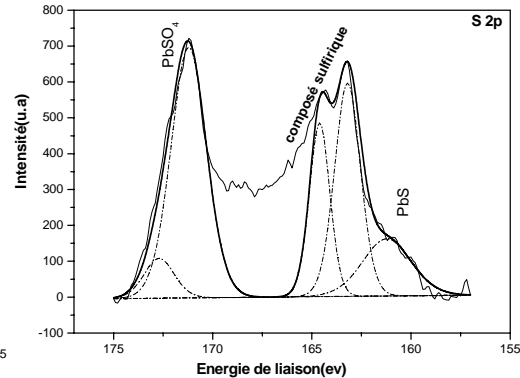


Figure(IV.39): Fit du Pic Pb4f d'un film PbS élaboré par H₂O₂

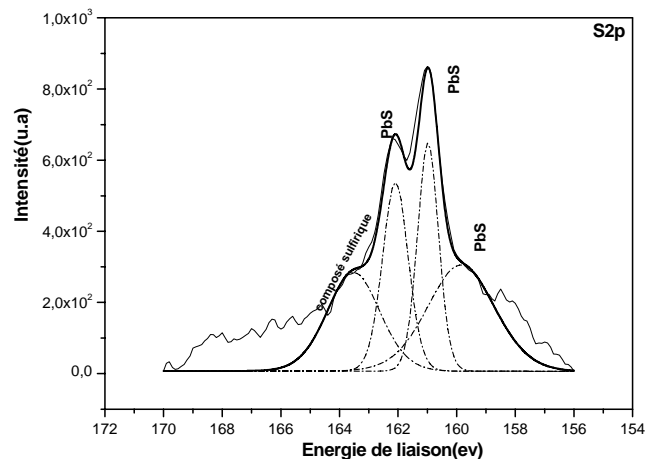
Les figures (IV.40), (IV.41) et (IV.42) montrent les spectres de soufre S2p de ces trois échantillons. Dans cette région, la liaison de sulfure de plomb Pb-S apparaît au voisinage de 160eV [23], le sulfate de plomb PbSO₄ pour des énergies supérieures à 168 [20, 23] et les autres pic liés au différents composé de sulfure (mise à part Pb) est apparaît aux positions 164-165eV [23]. Le dépôt de PbS avec l'Hydrazine sans recuit fait apparaître un doublet à 164-165eV attribué au composé de sulfure (mise à part par Pb) et le sulfate de plomb à 168,1eV, le recuit à 210°C, décale le doublet d'une unité en faisant agrandir la contribution de PbSO₄ et l'apparition d'un petit pic liés au PbS à 160eV. Alors, que le dépôt de PbS avec l'eau oxygénée décale le doublet vers 160-161eV qui devient attribué au PbS et l'apparition d'un petit pic à 163eV lié au composé de sulfure.



Figure(IV.40): Fit du Pic S2p d'un film PbS élaboré par l'Hydrazine sans recuit



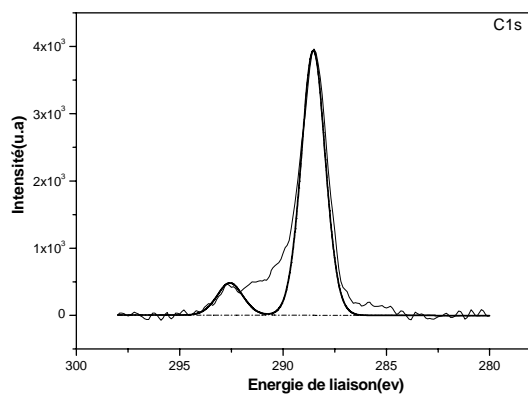
Figure(IV.41): Fit du Pic S2p d'un film PbS élaboré par l'Hydrazine avec recuit



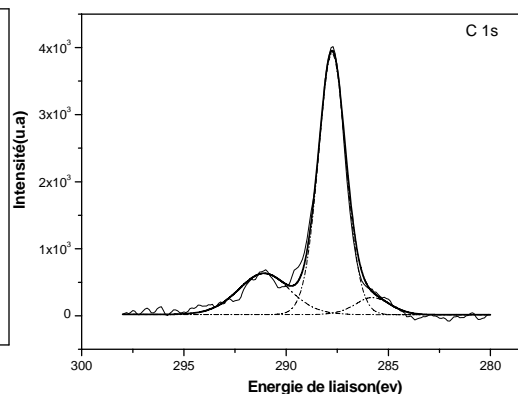
Figure(IV.42): Fit du Pic S2p d'un film PbS élaboré par H₂O₂

En ce qui concerne le C1s, le tableau quantitative montre que la surface des films est composé de plus de 50% de carbone, liée sous différentes formes, Les figure (IV.43)(IV.44)(IV.45) montrent les spectres de carbone C1s de ces trois échantillons.

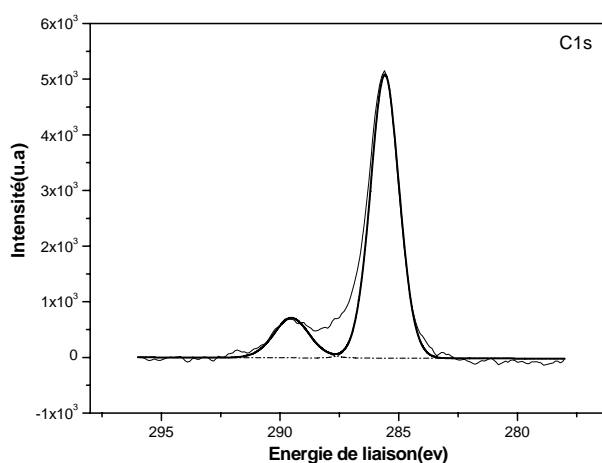
Dans cette région, nous avons pu attribuer, d'après la littérature, deux pics à savoir la position 288,4eV lié au stearate de Sodium($C_{18}H_{35}NaO_2$) [20] et celle à 289,3eV due strearic acide($C_{18}H_{36}O_2$)[20]. Le dépôt de PbS avec l'Hydrazine sans recuit fait apparaître deux pics à 288,5eV et 292,6eV, le recuit à 210°C, décale ces deux pics vers 287,7eV et 291eV et fait apparaître un troisième pic à 285eV. Alors, que le dépôt de PbS avec l'eau oxygéné décale ces pics vers 285,6eV et 289,5eV.



Figure(IV.43): Fit du Pic C1s d'un film PbS élaboré par l'Hydrazine sans recuit



Figure(IV.44): Fit du Pic C1s d'un film PbS élaboré par l'Hydrazine avec recuit



Figure(IV.45): Fit du Pic C1s d'un film PbS élaboré par H_2O_2

CBD16 non recuit				CBD20 7mlH ₂ O ₂			
Elém-ent	Atom %	orbi t	Range (eV)	élément	Atom %	orbi t	Range (eV)
C	53,8	1s	293,3-285,8	C	68	1s	291,2-281,8
O	19,9	1s	539,6-531,2	O	20,3	1s	536,2-529,2
S	11,8	2p	166,7-161,2	Na	1,8	1s	1074,3-1069,5
Pb	14,5	4f	149,2-137,2	S	4	2p	164,2-159
CBD16 recuit				Pb	5,9	4f	146,2-135,2
C	50,5	1s	293,6-283,8				
O	34,4	1s	538,6-529,7				
Na	0,9	1s	1076,2-1070,3				
S	2,6	2p	166,7-161,1				
Pb	10,6	4f	149-137,2				

Tableau (IV.3): Tableau de quantification des principales pics détecté par XPS

	Position des pics (eV)	Attribution Possible	Réf
Pb4f	141,7	Pb-Contaminant organique	
	140,7		
	139,8	Pb(OH) ₂	[20]
	138,6	PbS ₂ O ₃	[21,23]
	137,7	PbS	[23]
S2p	168,1	PbSO ₄	[20,23]
	163	Composé de S(mise à par Pb-S)	[23]
	164		
	165		
	161	PbS	[23]
160	PbS	[23]	
O1s	540,2	O-contaminant organique	[19]
	535		
	534		
	532,7	Pb(OH) ₂	[19,20]
	532,8	PbSO ₄	[19, 20,21]
	531,8		
C1s	292,5		
	290,9		
	289,5	Stearic acide	[20]
	288,5	Stearate de Sodium	[20]
	287,7		
	285,6		

Tableau (IV.4): Tableau regroupant les principales positions de pics détecté par XPS

IV.7 Caractérisation photoélectrique

Les mesures des performances des photoconducteurs ont été réalisées par le Banc de caractérisation des photo-détecteurs infrarouges, du Centre de Recherche-Développement des Forces Navales (CRD-FN). Les signaux en Volt(V) ont été prélevés conjointement par un analyseur de spectre et un oscilloscope, les deux instruments affichent pratiquement les mêmes valeurs. Cependant, les très faibles valeurs (du signal et du bruit) ont été lues uniquement par l'analyseur de spectre, car l'oscilloscope n'est pas capable de suivre ces petites variations. Quand à la réponse et la détectivité, elles sont approximatives, puisque la mesure de la puissance du rayonnement est approximative (la source est considéré comme un corps noir émettant à 1230°K selon le fournisseur).

Il est utile de signaler que parmi tous les films élaborés par les différentes solutions, seules ceux qui ont été réalisés avec l'Hydroxylamine Hydrochloride ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) présentent des sensibilités infrarouges importantes, cependant une très faible sensibilité infrarouge a été enregistrée dans les films élaborés sans additifs.

Le banc de caractérisation utilisé est composé d'une partie spectrale et une partie fréquentielle. La partie spectrale (figure IV.46) est composée d'un monochromateur, hacheur, fentes d'entrée et de sortie du rayonnement, une source infrarouge, détecteur de référence, et le détecteur sous test. Pour mesurer la réponse spectrale, on doit illuminer le détecteur de référence et de test alternativement, ceci, permet de surmonter le calcul de la puissance du rayonnement incident. Les mesures photoélectriques ont été prélevées sous les conditions suivantes :

1. Polarisation du détecteur est de 50V
2. Polarisation du préamplificateur est de 15V
3. Distance source –détecteur est de 17,81 inch(45,2cm)
4. Fréquence de la modulation des mesures spectrales est 400Hz

IV.7.1 Mesure spectrales

La procédure de mesure de la réponse spectrale consiste à utiliser un flux radiatif possédant une bande spectrale très étroite centrée sur une longueur d'onde donnée, et en comparant la réponse du détecteur sous test avec celle du détecteur de référence qui possède une réponse plate sur toute la plage de détection(détecteur

pyroélectrique). Pour cela, il y a trois contrôles fonctionnels à vérifier sur le monochromateur, à savoir :

- La sélection d'une longueur d'onde centrale λ du rayonnement;
- L'adaptation de l'ouverture (la largeur) de la fente de sortie du rayonnement déterminant la largeur de l'intervalle spectrale autour de $\lambda(0,05\mu\text{m})$;
- Le réglage de l'ouverture de la fente d'entrée contrôlant la quantité de flux passée à travers le monochromateur figure (IV.46).

Vu que le détecteur de référence était défectueux, nous avons procédé à la mesure sans recours à ce dernier, mais cela, nécessite le calcul manuel de la puissance arrivée au détecteur, qui n'est pas hormis exact, mais, approximative.

Le circuit de polarisation de détecteur est le même pour les mesures spectrales et fréquentielles (figure (IV.47)).

La puissance est calculée en supposant que le rayonnement incident est centré sur une longueur d'onde donnée avec un intervalle spectrale très étroite. Dans ce cas, l'émittance est donné [25] par :

$$W_f = W_\lambda \tau_p \Delta_\lambda \varepsilon$$

W_λ est l'émittance de la source à la longueur d'onde centrale λ_0 et est donnée par l'équation de Planck

$$W_\lambda = \frac{C_1}{\lambda^5 \left[\exp\left(\frac{C_2}{\lambda T}\right) - 1 \right]} \quad \text{Avec}$$

λ_0 en micron (μm), C_1 : premier constant radiatif = $3,741510^4$ watts μ^4/cm^2

C_2 : deuxième constant radiatif : $1,4387910^4$ μK , e : 2,7183 (base népérienne)

ε : Émissivité de la source, τ_p : la transmission de filtre optique (0-1)

Δ_λ La valeur à mi hauteur de la bande passante de filtre

L'irradiance devient $H_f = W_f F \frac{a^2}{4d^2} \tau$ avec

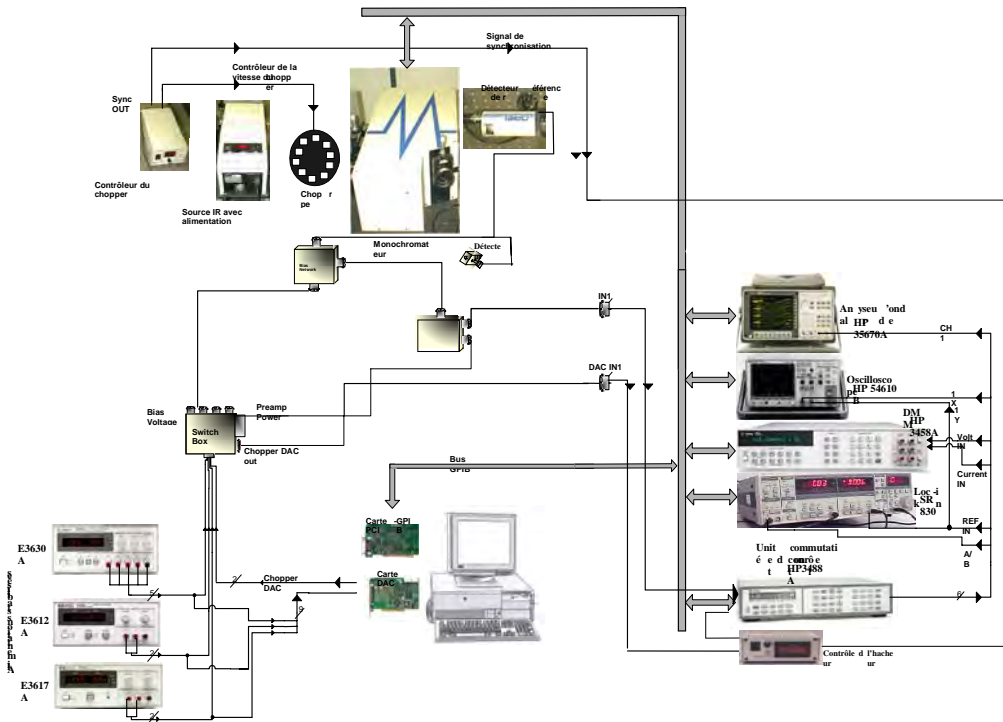
H : l'irradiance en watts/ cm^2 , a : le diamètre de l'ouverture de source;

d : la distance entre l'ouverture et le détecteur, τ : la transmission de chemin optique (0-1);

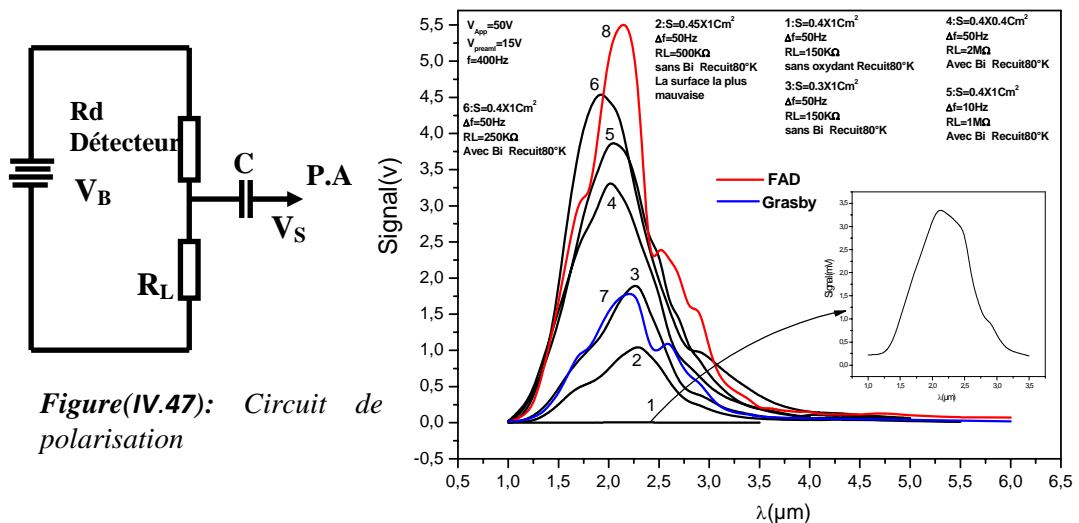
Avec approximativement τ , τ_p égale à l'unité, $\Delta_\lambda=0,05$ et $F= 0,45$

Les figures (IV.48), (IV.49) et (IV.50) représentent le signal et réponse spectrale des différents photoconducteurs réalisés en PbS, en plus, d'un échantillon

commerciale de la société Grasby et d'un photo-détecteur anonyme de fabrication russe appelé (FAD). Nos photoconducteurs ont une géométrie coplanaire, alors que celle du Grasby et du FAD sont en forme de chevron V. En connectant une partie de la structure chevron, nous avons enregistré que le signal est divisé pratiquement en 2 par rapport à tout la structure chevron, lors des tests effectués sur la FAD, ainsi, pour comparer notre détecteur au FAD et au détecteur Grasby, en divisant les signaux de ces derniers sur 2.

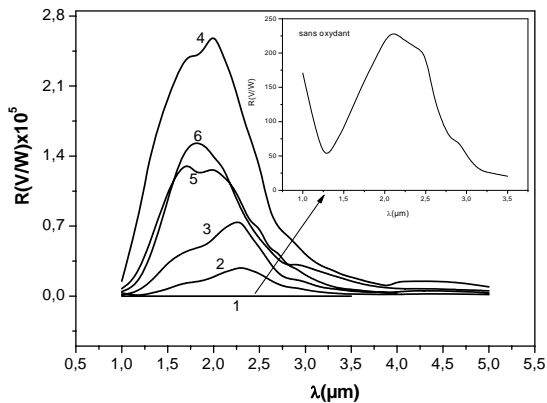


Figure(IV.46): Setup expérimental de mesure de la réponse spectrale

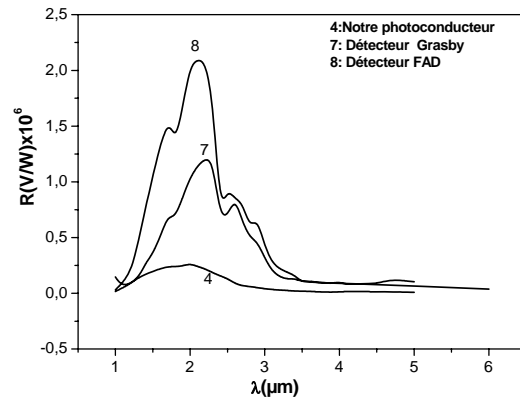


Figure(IV.47): Circuit de polarisation

Figure(IV.48): Comparaison des Signaux mesuré en Volt de notre photoconducteurs avec la FAD et celui du Grasby



Figure(IV.49): Réponses spectrales de différents photoconducteurs réalisés dans cette thèse



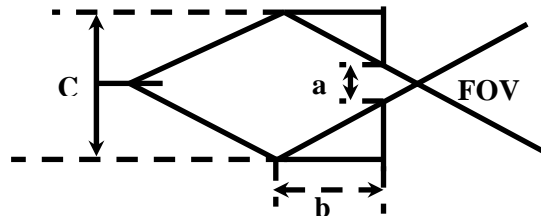
Figure(IV.50): Comparaison des Réponses spectrales entre le meilleur de nos photoconducteurs, la FAD et celui de Grasby

IV.7.2 Mesure Fréquentielle

En ce qui concerne les mesures fréquentielles, le détecteur reçoit un rayonnement d'un corps noir en termes de puissance modulé avec un hacheur ayant différents trous. Les performances mesurées par cette partie sont nommées parfois, performances de la longueur d'onde de pic du Black Body. La température utilisée pour les tests est 500°K qui correspond à une longueur d'onde de pic (là où la puissance est maximale) de 5.8μm selon la loi de Wien $\lambda_{\max} = \frac{2899}{T} (\mu m)$.

Dans les analyses dynamiques (fréquentielles)(Figure IV.52), la détectivité dépend de l'ouverture de champ de vision (Field of View) variable en fonction du diamètre de la cavité du corps noir, diamètre de l'ouverture émettrice et distance source-détecteur(Figure IV.51).

Figure(IV.51): champ de vision



Pour la caractérisation fréquentielle, la densité de flux radiative, qui dans la plupart des cas exprimé par l'irradiance, est donnée par

$$H = WF \frac{a^2}{4d^2} \tau \quad \text{Avec}$$

W : la valeur de l'émissance de source en watts/cm^2 , F : facteur de forme du hacheur (généralement : 0,450);

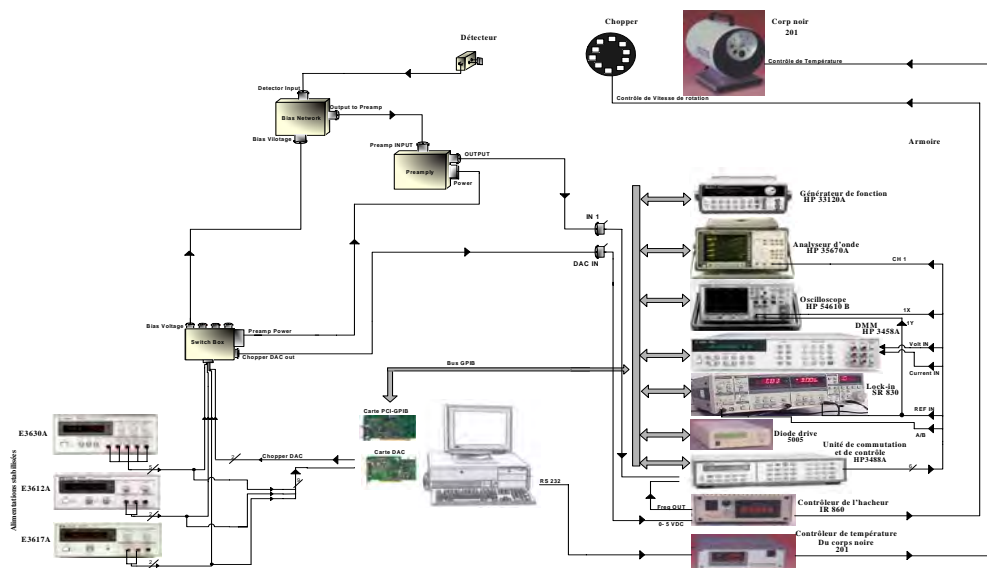
$$W = \varepsilon \sigma (T_s^4 - T_{Ch}^4) \quad \text{Avec}$$

ε : Émissivité de la source, σ : Constant de Stefan Boltzman = $5,669710^{-12}$ $\text{watts/cm}^2\text{K}^4$;

T_s : température de la source en K, T_{Ch} : température du chopper ou du fond en K.

Le facteur de forme F, ou le facteur de conversion RMS, est utilisé pour convertir l'irradiance en valeur RMS, et il est nécessaire là où la radiation est modulée.

Les figures(IV.53) et (IV.54) montrent la variation de la réponse dynamique relative en fonction de la fréquence de hacheur, pour deux photoconducteurs PbS, avec une température de 500°K du Corps noire, diamètre d'ouverture de la source de 0,2in (0,5Cm) et une distance d'environ 75Cm entre la source et le détecteur.



Figure(IV.52): Setup expérimental des mesures dynamique de la réponse spectrale

La réponse dynamique est donnée par

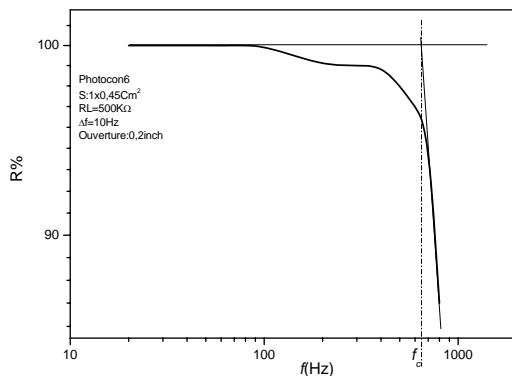
$$R = \frac{R_0}{\sqrt{1 + (2\pi f \tau)^2}}$$

À la fréquence de coupure f_c , $R = R_0/\sqrt{2}$, la constante du temps est donnée par

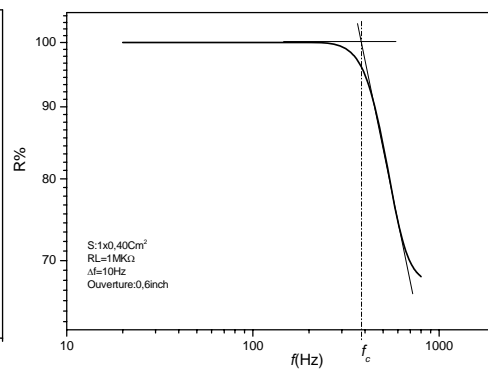
$$\tau = \frac{1}{2\pi f_c}$$

Pour ces deux photoconducteurs les constantes du temps égales 0.245ms (figure IV.53) et 0,42ms (figure IV.54). Ces valeurs entre dans l'intervalle de valeurs publiées de la constante du temps du PbS qui sont entre 0.1-0.5ms [26,27 et 28]. Les

longueurs de diffusion des porteurs minoritaires correspondent à $617\mu\text{m}$ et $800\mu\text{m}$ respectivement.



Figure(IV.53): Réponse relative d'un photoconducteur PbS de $0.45 \times 1 \text{ Cm}^2$ de surface sensible en fonction de la fréquence de modulation du rayonnement incident

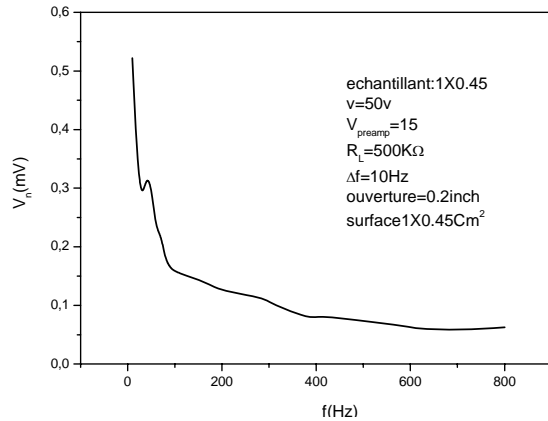


Figure(IV.54): Réponse relative d'un photoconducteur PbS de $0.40 \times 1 \text{ Cm}^2$ de surface sensible en fonction de la fréquence de modulation du rayonnement incident

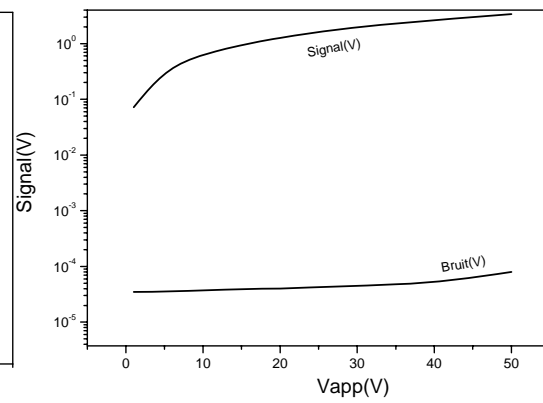
IV.7.3 Mesure de Bruit

C'est l'étape la plus sensible d'analyse, car, il est difficile de s'assurer 100% que le bruit qu'on mesure est celui généré dans le détecteur. Pour cela, il faut travailler sous une lumière de jour réduite, prélever le bruit dans les mêmes conditions que le signal, sauf dans ce cas, la source de rayonnement est obturée. Le spectre de puissance de bruit aléatoire est la racine de bruit en volt par unité de largeur de bande passante Δf . La plupart des instruments sont sensibles pour les mesures en rms. L'instrument qui convient le plus, pour ces mesures, est l'analyseur de spectre, parce qu'il possède une très étroite bande passante, et une mesure directe de la racine carré de la densité spectrale de bruit. Puisque le bruit en volt est proportionnel au racine carré de la largeur de la bande passante utilisé pour le mesurer, les valeurs doivent être divisé par la valeur de ENBW(Equivalent Noise BandWidth) ou Δf de l'analyseur de spectre pour avoir la racine de la densité spectrale de bruit.

La figure (IV.55) montre l'allure du bruit du notre photoconducteur, mesuré avec une bande passante de 10Hz, à très faible fréquences le bruit dominant est celui de Flicker($1/f$) et au fur et à mesure que la fréquence augmente, le bruit de génération-recombinaison commence par se manifester jusqu'à sa dominance totale pour des fréquences supérieure à 400Hz. Puisque la plage de variation du hacheur est limitée à 1000Hz, on ne peut pas reproduire la courbe théorique indiquant qu'à partir de 800Hz le bruit est totalement constant.



Figure(IV.55): Bruit total de l'un de nos photoconducteurs en fonction de fréquence de modulation



Figure(IV.56): Variation du signal et du bruit en fonction de la polarisation d'un photoconducteur PbS

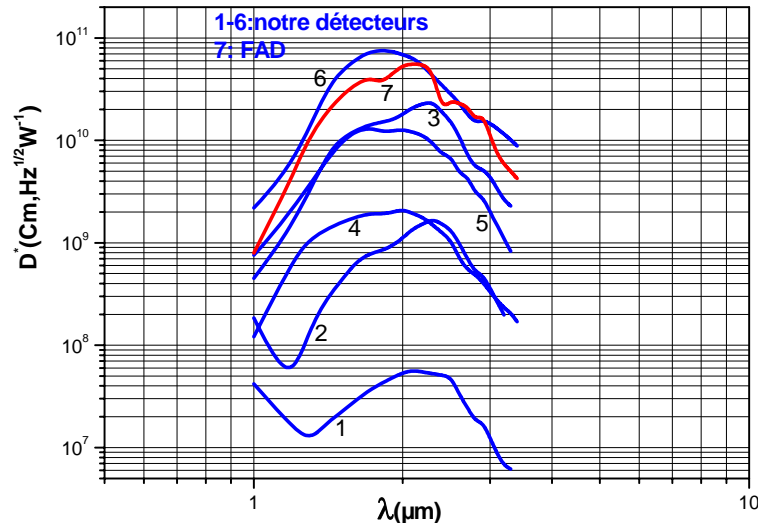
La figure (IV.56) montre la variation de signal et du bruit de l'un de notre photoconducteurs en fonction de la polarisation du détecteur. On constate que la polarisation n'engendre pas un bruit appréciable à cause de la faible variation du bruit en fonction de la polarisation.

	Surface Cm ²	R _L MΩ	Δf(H z)	f(Hz)	V _{APP} (v)	Bruit V _n (μV)	Remarque
1	0,4x1	0,15	50	400	50	7,8	Sans additif recuit 80°C (3J)
2	0,45x1	0,5	50	400	50	80	Avec NH ₂ OH.HCl Sans Bi recuit 80°C (3J)
3	0,3x1	0,10	50	400	50	12,2	Avec NH ₂ OH.HCl Sans Bi recuit 80°C (3J)
4	0,4x0,4	2	50	400	50	350	Avec NH ₂ OH.HCl et Bi recuit 80°C (3J)
5	0,4x1	1	10	400	50	19	Avec NH ₂ OH.HCl et Bi recuit 80°C (3J)
6	0,4x1	0,25	50	400	50	9	Avec NH ₂ OH.HCl et Bi recuit 80°C (3J)
7	0,45x0,07	0,5	50	400	50	/	Grasby
8	0,45x0,07	0,5	50	400	50	66	FAD

Tableau (IV.5): Tableau récapitulatif caractéristiques des différents photoconducteurs PbS élaborés dans cette thèse.

IV.7.4 Mesure de détectivité spectrale

Les figure (IV.57) montre les détectivités spectrales de notre photoconducteurs comparées aux détectivités de la FAD. Le meilleur de nos photoconducteurs atteint une détectivité de $7,610^{10}$ ($\text{cm Hz}^{1/2} \text{ watt}^{-1}$), comparable avec les détectivités optimales de PbS commerciale limité entre 810^{10} et $1,510^{11}$ ($\text{cm Hz}^{1/2} \text{ watt}^{-1}$) [26, 27,28].



Figure(IV.57): Comparaison des détectivités spectrales de nos photoconducteurs avec la FAD

IV.8 Simulation des photoconducteurs par le modèle de surface

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à simuler les performances des photo-détecteurs réalisés dans le cadre de cette thèse par le modèle de surface, objet du chapitre III.

Dans cette simulation, nous avons introduit dans le modèle les mêmes paramètres géométriques et physiques des détecteurs qu'on connaît. Malheureusement, les paramètres physiques mis en jeu sont difficiles à mesurer, telle que la largeur de la zone de déplétion à la surface, le niveau d'énergie associé aux états de surfaces, la section efficace de capture, et la densité des états de surface, et même ceux qu'on estime mesurables, nous n'avons pas réussi à les concrétiser, tel que le dopage, et la longueur de diffusion. Face à cette situation, nous avons utilisé des valeurs de même ordre de grandeurs que ceux existant dans la littérature pour le dopage et la longueur de diffusion, et les paramètres de surfaces ont été considérés comme des paramètres de simulations pures. Ces photoconducteurs ont été réalisés à base d'Hydroxylamine hydrochloride, puisque, nous avons trouvé qu'uniquement cet oxydant qui conduit à

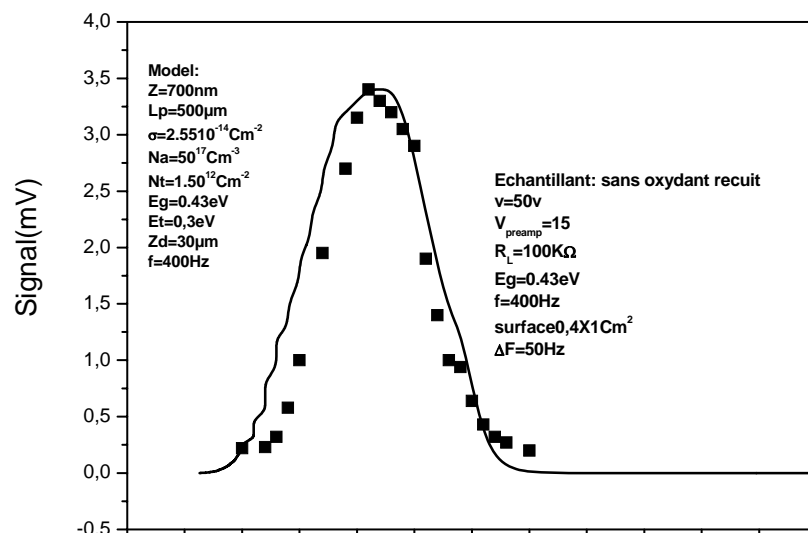
des films sensible au rayonnement infrarouge, malgré, qu'une très faible sensibilité a été enregistré pour des films élaborés sans oxydants suivis d'un recuit de (03) trois jours à 80° et à l'air libre.

Le calcul de la puissance de rayonnement incident est effectué manuellement en utilisant la loi de Planck, en supposant que la source est un corps noir ayant une température de 1230°K d'après le catalogue de la source.

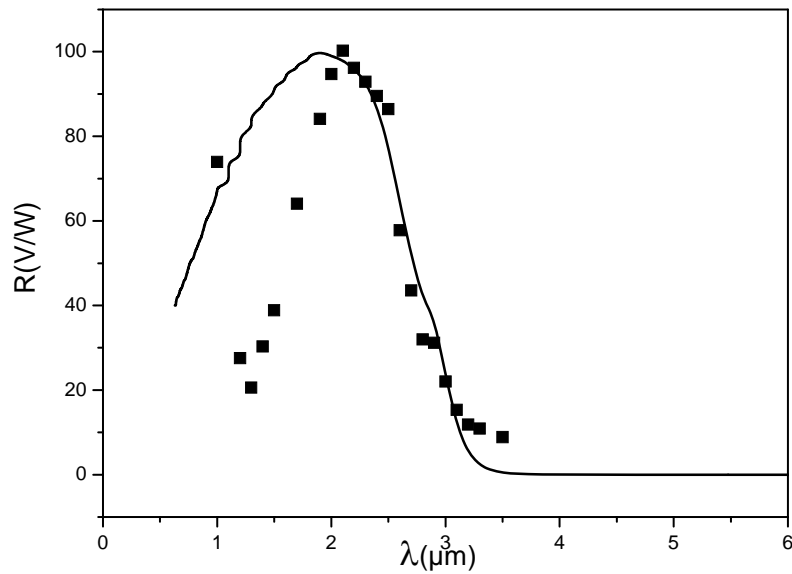
Les figures (IV.58),(IV.59) et (IV.60) montrent la comparaison entre le calcul de notre modèle avec les performances d'un photoconducteur réalisé sans aditifs d'oxydation. Il est caractérisé par une surface sensible de $1 \times 0,4 \text{Cm}^2$, une épaisseur de 700nm et un gap de 0,43eV. Les mesures expérimentales de performances sont réalisées avec une polarisation globale de 50V (25V sur le détecteur), une modulation de 400Hz, une résistance de charge de 100K Ω et une bande passante de 50Hz.

La meilleure confrontation entre le calcul théorique et les points expérimentaux coïncide avec [V=25V, Eg=0,43eV, d=1 μm , Td=298°K, Lp=500 μm , Nt=1,510¹²Cm⁻², Zd=30nm, Na=510¹⁷Cm⁻³, σ =2,5510⁻¹⁴Cm², f=400Hz, L=1Cm, W=0,4Cm, TB=300°K, Ts=1230°K, FOV=180°].

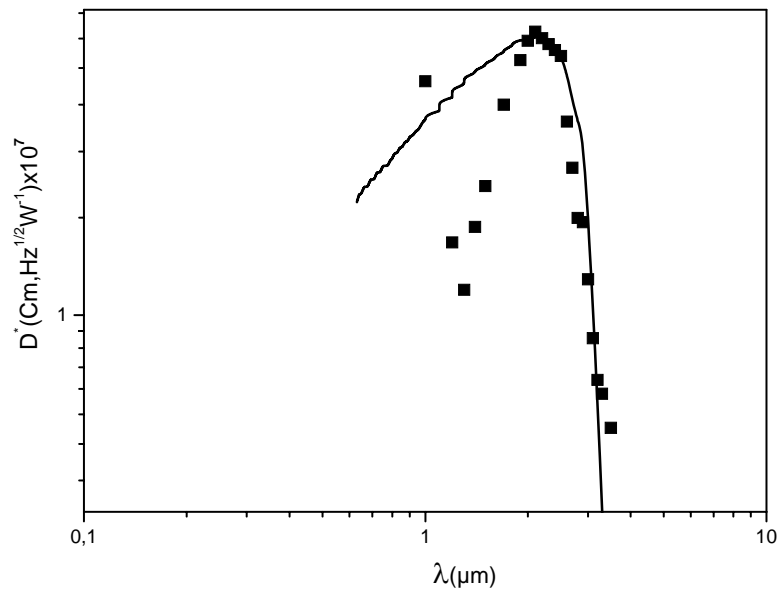
L'ajustement apparaît meilleure pour le signal, quand à la réponse spectrale et la détectivité, le modèle a pu repris les même valeurs expérimentales de réponse et de détectivité au voisinage et après le pic, mais, avant d'arriver à la longueur d'onde de pic, on enregistre un décalage entre le modèle et l'expérimental.



Figure(IV.58) : Comparaison entre le calcul théorique de signal avec le signal d'un photoconducteur de 700nm d'épaisseur

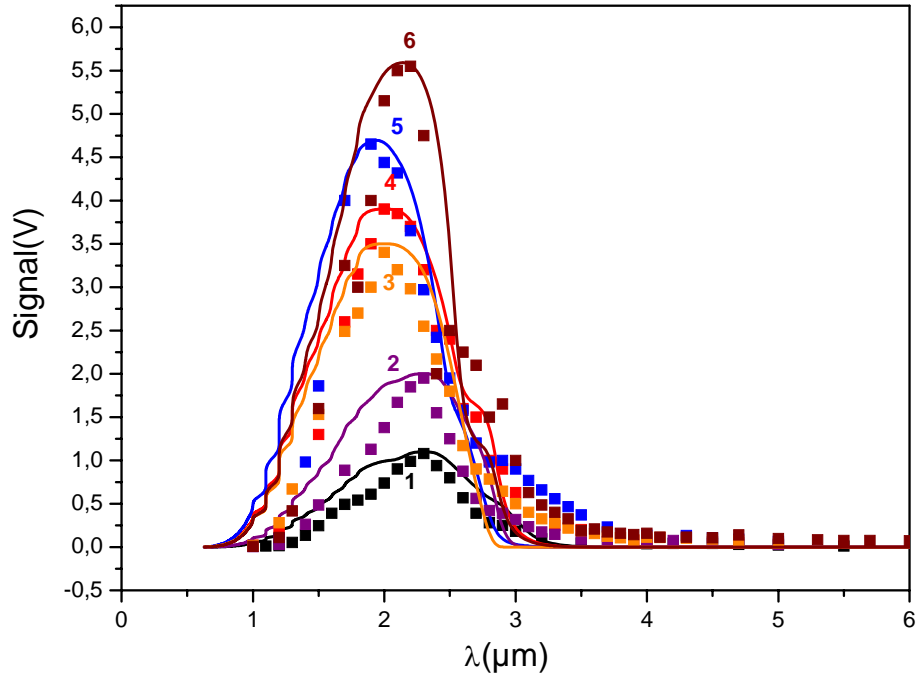


Figure(IV.59) : Comparaison entre le calcul théorique de la réponse avec la réponse d'un photoconducteur de 700nm d'épaisseur

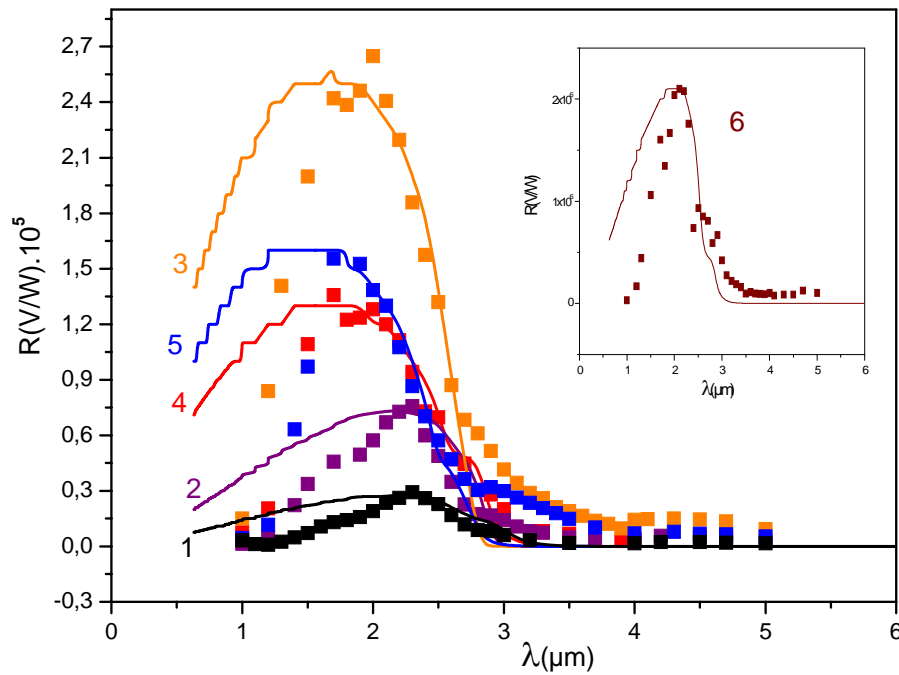


Figure(IV.60) : Comparaison entre le calcul théorique de la détectivité avec la détectivité d'un photoconducteur de 700nm d'épaisseur

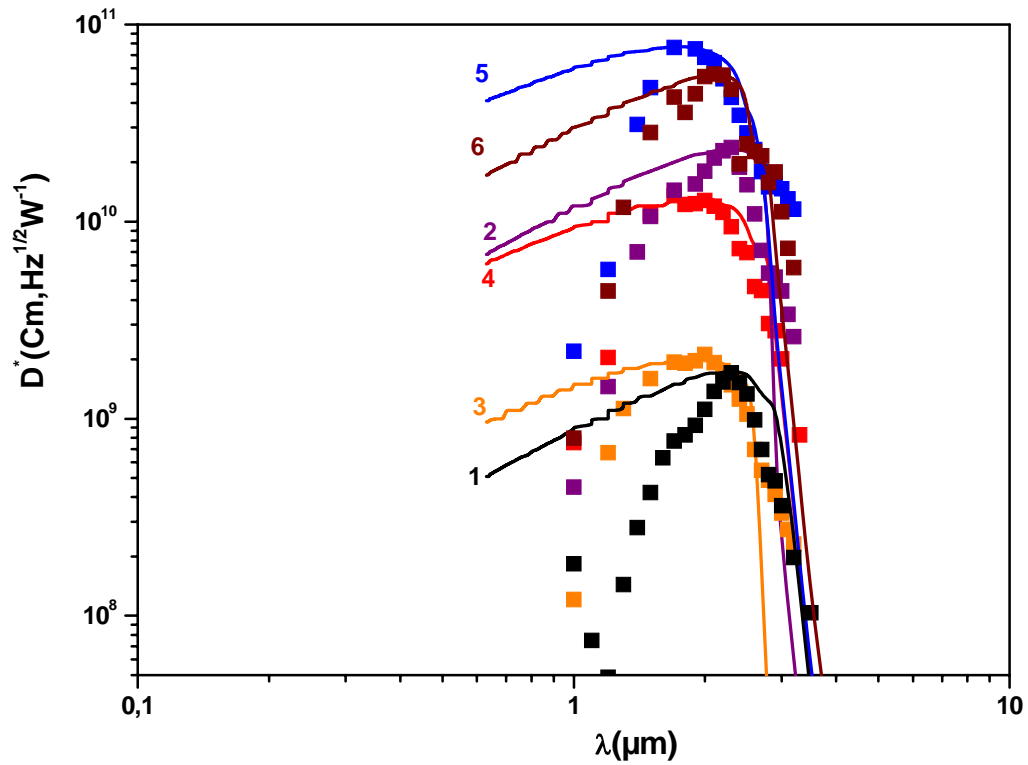
Les figures (IV.61),(IV.62) et (IV.63) montrent la comparaison du calcul théorique avec les performances de l'ensemble de détecteurs réalisé dans le cadre de cette thèse, mis à part ceux qui ont été élaborés sans additifs. Pendant la simulation, nous avons fixé les paramètres suivants [$V=25V$, $T_d=298^{\circ}K$, $N_a=510^{17}Cm^{-3}$, $f=400Hz$, $T_B=300^{\circ}K$, $T_s=1230^{\circ}K$, $FOV=180^{\circ}$]. Les meilleures confrontations coïncident avec les paramètres mentionnés sur le tableau (IV.6).



Figure(IV.67) : Comparaison entre le calcul théorique de signal avec le signal de tous les détecteurs réalisés dans cette thèse dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau récapitulatif.



Figure(IV.68) : Comparaison entre le calcul théorique de la réponse avec la réponse de tous les détecteurs réalisés dans cette thèse. Celui du détecteur réel de missile est présenté à part vue de ses grandes valeurs.



Figure(IV.69) : Comparaison entre le calcul théorique de la détectivité avec la détectivité de tous les détecteurs réalisés dans cette thèse dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau récapitulatif.

Détecteur	1	2	3	4	5	6	Réf
$E_g(\text{eV})$	0,43	0,43	0,45	0,45	0,48	0,47	
$L_p(\mu\text{m})$	600	500	600	300	400	400	0,03-0,1 Cm [26, 27,29]
$Z_d(\text{nm})$	22	10	10	10	10	10	
$E_t(\text{eV})$	0,42	0,42	0,44	0,44	0,47	0,46	
$\sigma(\text{cm}^2)$	$1,4810^{-15}$	$3,410^{-16}$	$6,310^{-16}$	$4,410^{-16}$	$2,4510^{-17}$	$4,410^{-16}$	
$N_t(\text{cm}^{-2})$	10^{12}	510^{11}	510^{11}	510^{11}	510^{11}	510^{11}	
$z(\mu\text{m})$	1	1	0,5	0,5	0,45	1	
$S(\text{cm}^2)$	$1 \times 0,45$	$1 \times 0,3$	$0,4 \times 0,4$	$1 \times 0,4$	$1 \times 0,4$	2x ($0,45 \times 0,07$)	
$\Delta f(\text{Hz})$	50	50	50	10	50	50	
$R_L(\text{M}\Omega)$	0,5	0,1	2	1	0,25	0,5	
Signal en (V) à λ_p	1,08	1,95	3,4	3,9	4,65	11,1	
$R(\text{V/W})$ à λ_p mesuré	$2,910^4$	$7,610^4$	$2,6510^5$	$1,310^5$	$1,510^5$	$2,110^6$	
$D^*(\text{Cm.Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1})$ à λ_p mesuré	$1,710^9$	$2,410^{10}$	$2,110^9$	$1,310^{10}$	$7,510^{10}$	$5,610^{11}$	10^{10} - 10^{11} [26,27, 28,29]
Bruit de g-r (μV) à λ_p mesuré	80	12.2	350	19	9	66	
$E_g(\text{eV})_{\text{exp}}$	0,5	0,5	0,56	0,56	0,56		

Tableau(IV.6) : Tableau récapitulatif des paramètres de simulation, par le modèle de surface, de notre photoconducteurs PbS réalisé dans cette thèse, et celui utilisé pour le guidage des missiles (échantillon 6).

V.9 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons illustrés l'effet des additifs, la nature de la base, de recuit et du dopage par le nitrate de bismuth, sur la structuration et la morphologie des dépôts. De plus, nous avons étudié l'effet d'oxydants sur l'absorption optique, la transmission FTIR et la diffusion Raman des dépôts. Aussi, des analyses XPS ont été effectués sur trois(03) films élaborés en addition d'Hydrazine (sans et avec recuit), et l'eau oxygéné afin d'étudier l'oxydation, la quantification de la surface et mettre une relation avec la non sensibilité IR de ces films. Ces analyses montrent la dégradation de la surface et la dominance du carbone et d'oxygène sur la composition chimique. À la surface on n'est plus en présence du PbS, mais c'est un mélange de d'autres phases PbO, PbSO₄ et phases organiques du carbone. Cependant la teneur en soufre est minime.

Nous avons également effectué des analyses de luminescence des matériaux élaborés par le TEA et l'hydrazine, par le développement des images cathodoluminescence (CL). Nous avons noté une relation entre cette luminescence et la non sensibilité infrarouge de ces films, car les films sensibles sont caractérisés par des longues durées de vie de porteurs, chose qui empêche probablement la recombinaison radiative.

Entre outre, des caractérisations I(V) ont été procédés sur deux films élaborés par l'Hydrazine et le TEA pour différentes températures afin d'estimer la conductivité à l'obscurité et l'énergie d'activation. Un intérêt particulier a été accordé aux analyses photoélectriques. La comparaison avec les détecteurs commerciaux montre l'importance de performances de quelques prototypes de nos photoconducteurs, caractérisés par une détectivité atteignant le $810^{10}(\text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{w}^{-1})$ pour le meilleur échantillon, contre $610^{10}(\text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{w}^{-1})$ du détecteur commercial signalant, ainsi, le début de dégradation de ce dernier, après plus de 10 années de disponibilité au laboratoire.

Nous avons encore effectué des simulations sur le signal, la réponse spectrale et la détectivité avec le modèle de surface proposé dans cette thèse, ces simulations montrent des ajustements parfaites avec le signale et un décalage dans les premiers point expérimentaux de la réponse et la détectivité (1-1.5 μm), en conservant toujours une meilleur reprise des valeurs expérimentales correspondant aux longueurs d'onde de pic. Les valeurs utilisées dans ces ajustements sont en bon accord avec les ordres

de grandeurs publiés dans la littérature en ce qui concerne le dopage, la longueur de diffusion et la section efficace de capture. Une légère différence entre les gaps tirés de ces simulation et ceux mesurés par la spectroscopie d'absorption a été enregistrée. Les paramètres propres du model tel que la hauteur de la zone de déplétion(Z_d), le niveau d'énergie(E_t) et la densité des défauts de surface(N_t) sont physiquement acceptables.

IV.10 Références

- 1- E. Pentia, L. Pintilie, T. Botila, I. Pintilie, A. Chaparro, C. Maffiotte, *Thin Solid Films* 434162–170(2003);
- 2- G. M. Wolten, "A Note on the Chemistry of Lead Sulfide Sensitization for Infrared Detectors", *J. Electrochem. Soc: Solid-State Science and Technology*, 122, 1150(1975);
- 3- C. Nascu, V. Vomir, I. Pop, V. Ionescu, R. Grecu, " Influence of oxidants on the chemically deposited PbS thin films", *Materials Science and Engineering B41* 235-240 (1996);
- 4- I. Pop a, C. Nascu, V. Ionescu, E. Indrea and I. Bratu, *Thin Solid Films* 307 240-244(1997);
- 5- I. V. Chernyshova, " Anodic Oxidation of Galena (PbS) Studied FTIR-Spectroelectrochemically", *J. Phys. Chem. B*, 105, 8178-8184(2001);
- 6- I.V. Chernyshova , S.I. Andreev , *Applied Surface Science* 108 225-236(1997)
- 7- R.G. Greenler, *J. Phys. Chem.* 66, 879(1962);
- 8- D .Kumara, G. Agarwal, B. Tripathi, D. Vyas and V. Kulshrestha, *Journal of Alloys and Compounds* 484, 463–466(2009);
- 9- B. Minceva-Sukarova, M. Najdoski, I. Grozdanov, C.J. Chunnillall, *Journal of Molecular Structure* 410-411, 267-270 (1997);
- 10- A. V. Baranov, K. V. Bogdanov, E. V. Ushakova, S. A. Cherevko, A. V. Fedorova, and S. Tschardtke, *Optics and Spectroscopy Vol. 109 No. 2* (2010);
- 11- Y. Batonneau, C. Brémard, J. Laureyns and J. C. Merlin, *J. Raman Spectrosc.* 31, 1113–1119 (2000);
- 12- T. D. Krauss and F. W. Wise, *Phys. Rev. Lett* ,76, 1376 (1996);
- 13- G. D. Smith, S. Firth, R. J. H. Clark and M. Cardona, *J. Appl. Phys*, 92, 4376(2002);
- 14- P. G. Etchegoin, M. Cardona, R. Lauck, R. J. H. Clark, J. Serrano, and A. H. Romero, *phys. stat. sol. (b)* 245, No. 6, 1125– 1132 (2008);
- 15- S. V. Ovsyannikov, Y. S. Ponosov, V. V. Shchennikov, and V. E. Mogilenskikh, *phys. stat. sol. (c)* 1, No. 11, 3110–3113 (2004);
- 16- S. Kumar, T.P. Sharm, M. Zulfequar, M. Husain, *Physica, B* 325, 8–16(2003);
- 17- E. Pentia, L. Pintilie, I. Matei, T. Botila, E. Ozbaya, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 3, No. 2, p. 525 – 530*(2001);

- 18- B. G. Yacobi and D. B. Holt, " Cathodoluminescence scanning electron microscopy of semiconductors", J. Appl. Phys. 59 (4) (1986);
- 19- F.A. Fernandez-Lima et al, Materials Science and Engineering B 136, 187–192 (2007);
- 20- P. Nowak, K. Laajalehto I. Kartio, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 161, 447–460(2000);
- 21- D. S. Zingg and David M. Hercules, J. Phys. Chem. Vol. 82, 1992(1978);
- 22- P.A.Bertrand and P.D.Fleischauer, J.Vac.Soc.Technol,17,1309(1980);
- 23- A. Osharov, M. Matmor, N. Froumin, N. Ashkenasy, and Y. Golan, J. Phys. Chem. C,115, 16501–16508(2011);
- 24- A.N. Buckley and all, Journal of Applied Electrochemistry, 24, 513-520(1994);
- 25- Infrared Industries, INC, Application Data Sheet" Calculation of Radiant Flux for Restricted Wavelength Regions", SLS. APP .0005(1989)(Private Document);
- 26- E.Dereniak, and G.D.Boreman, "Infrared Detector and Systems", Edition Wiley Interscience Publication (1996);
- 27- A. Rogalski, infrared photon detectors, edit SPIE Press (1995);
- 28- W. Zissis, "The infrared Handbook", Eds IRIA series in Infrared and Electro-Optics (1993);
- 29- J.Piotrowski and A.Rogalski, "High-operating-temperature infrared photodetectors", edit SPIE Press (2007);

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'intérêt particulier adressé à la technologie des imageurs infrarouges à sels de plomb, du fait, de la possibilité de conception monolithique sur Silicium d'une part, et de ses performances de détection à l'ambiante, dans la bande SWIR (Short Wave Infrared), d'autre part, nous a motivé d'entreprendre une étude sur cette famille de matériaux.

Entrant dans ce cadre, ce travail de thèse a porté sur l'étude des matériaux pour photo-détecteurs infrarouge, tant sur l'élaboration et la caractérisation des matériaux que sur la modélisation et la simulation des photo-détecteurs. L'objectif principal de ce travail était de mieux maîtriser l'élaboration des couches minces en sels de plomb sensibles au rayonnement infrarouge, ainsi que la mise en jeu d'un modèle permettant de simuler les détecteurs photoconducteurs.

Notre étude bibliographique a montré que le développement des matériaux et détecteurs infrarouges étaient souvent accompagné de techniques très avancés et spécifiques d'élaboration, de caractérisation et de fonctionnement (souvent à basse températures). Néanmoins, l'élaboration de sels de plomb (PbS, PbSe, PbTe) se forme poly-cristallins pour des photoconducteurs infrarouges est envisageables par des techniques physiques tel que l'évaporation sous vide et chimique tel que le dépôt en solutions aqueuses.

Après avoir présenté des généralités et définitions sur les photo-détecteurs infrarouges, nous avons réalisé une étude quasi-exhaustive sur les mécanismes et matériaux utilisés dans les technologies des senseurs infrarouges, ainsi, qu'une présentation sur l'état de l'art des senseurs à sels de plombs. De plus, nous avons énuméré, brièvement, les propriétés physiques des sels de plomb et ces différentes applications émergentes. Cette étude nous a montré que la réalisation des films minces sensibles au rayonnement infrarouges, par le dépôt en solution, est conditionnée par l'ajout des oxydants et des poste-traitements à des températures et durées qui ne sont pas généralement mentionnées dans la littérature.

La technique de dépôt adopté dans ce travail est le bain chimique. Pour des raisons de toxicité, de l'indisponibilité de la matière première et du temps, nous avons élaboré uniquement des films en sulfure de plomb PbS, avec différentes solutions, sur des substrats de verre et de Silicium.

Dans un autre point de vue, nous avons présenté les différentes approches physiques proposées, au fil du temps, pour expliquer et modéliser la photoconduction dans les films de PbS et PbSe poly cristallins. Le modèle de Petritz dit globale, suppose que durant l'étape d'activation infrarouge (oxydation et recuit), les films sont oxydés, en convertissant les surfaces exposées des films PbS et PbSe au PbO ou à un mélange de $PbO_xS(Se)_{1-x}$, en formant une hétérojonction à la surface. L'oxyde d'hétéro-interface produit les conditions de piégeage des porteurs minoritaires et empêche la recombinaison des porteurs majoritaires, ce qui augmente leur durée de vie, manifesté par l'acquisition d'un signal photoélectrique important, caractéristique d'un composant à porteur majoritaires. De plus, nous avons énuméré les causes de défaillance des cellules photoconductrices opérationnelles à PbS liés principalement à la dégradation de l'état de surface et de contact. Suite à ces constatations, nous avons proposé un modèle théorique, appelé modèle de surface, permettant d'explorer le rôle des défauts de surface sur les performances de détection d'un photoconducteurs, ainsi que de combiner entre les modèles de barrière (matériau poly cristallin) et de recombinaison (matériau monocristallin).

Ce modèle, suppose que les défauts dans les semi-conducteurs sont chargés, induisant une courbure de bandes dans le diagramme énergétique. En conséquence, une barrière de potentiel est formée sous la surface libre du semi-conducteur, le champ électrique interne sépare les porteurs de charges en deux directions opposées, et crée une zone vide de porteur. De plus, les porteurs minoritaires créés par l'irradiation, soient ils sont piégés par les pièges d'oxygène et contribuent à l'augmentation de la durée de vie des porteurs majoritaires et par suite le photocourant, soient ils sont recombinés sur les états de surfaces et de volume est contribuent à l'augmentation du bruit. En outre, nous avons supposé, dans ce modèle, que les effets de recombinaison en surface affectent beaucoup plus l'efficacité quantique du détecteur, plutôt, que la durée de vie des porteurs.

Les résultats théoriques déduits de ce modèle montrent l'influence des paramètres de surface, de volume et la température sur les performances des photoconducteurs. Des comparaisons avec différentes données expérimentales des photoconducteurs PbS et PbSe à l'ambiante, aux intermédiaires et à basses températures ont été effectuées. Les paramètres utilisés dans ces comparaisons sont en accord avec ceux de la littérature.

Les analyses structurales et morphologiques des dépôts des couches minces de sulfure de plomb montrent une structure poly-cristalline, dont l'orientation préférentielle et la taille des grains dépendent des bases utilisées, des additifs de complexation, d'oxydations et de dopage. Selon la composition de la solution de dépôt, l'absorption optique montre des gaps variant entre 0.43 et 0.56eV. En ce qui concerne les analyses de spectroscopie infrarouges à transformée de Fourier, elles montrent la présence des phases de PbSO₄, PbCN₂ à 620 et 1950cm⁻¹ respectivement dans tous les films avec des intensités différentes, mais, seuls ceux qui sont préparés par l'Hydroxylamine Hydrochloride, présentent des pics claires de PbSO₄ au environ de 1110cm⁻¹ auxquels l'activation infrarouge des films est souvent attribuée. Ceci est à l'origine des réponses infrarouges mesurées uniquement par ces films. Les analyses XPS, montrent que le recuit des films élaborés augmente d'avantage le pourcentage d'oxygène par rapport aux films élaborés par l'Hydrazine sans recuit et avec l'eau oxygénée. Néanmoins, cette augmentation d'oxygène est associée à une dégradation quasi-totale de la surface dominée par la présence du Carbone avec un pourcentage dépassant le 50%, dont laquelle les rapports de Pb et de S varient entre 10-15% et 2-10% respectivement. Les analyses électriques de courant-tension sur des films élaborés par l'ajout d'Hydrazine, montrent une énergie d'activation au environ de 0.15eV et des résistances au voisinage de 100KΩ. L'augmentation de la température de dépôt de 23°C à 40°C augmentent le courant d'obscurité d'un rapport de 100 avec une diminution de résistance de 35 KΩ à 270Ω, pour des films élaborés avec le TEA. Dans le même contexte, l'augmentation de la quantité du Nitrate de Bismuth dans la solution augmente la résistance des films de 66 KΩ à 0.3MΩ, pour des films élaborés avec TEA.

Au regard de ce qui est publié dans la littérature, en ce qui concerne l'influence de la taille des grains, la présence des pièges d'oxygènes manifesté par les phases PbO, PbSO₄, PbS₂O₃ et PbCN₂, l'ordre de grandeur de la résistance électrique et le recuit, sur l'activation infrarouge, notre films répondent bien à ces exigences. Malheureusement, parmi tous les films élaborés par les différentes solutions, seules ceux qui ont été réalisé avec l'Hydroxylamine Hydrochloride (NH₂OH.HCl) et sans oxydants présentent des sensibilités infrarouges importante, et médiocre respectivement. Cette constatation peut être attribuée à la dégradation quasi-totale des surfaces de ces films, confirmés par les analyses XPS.

Les tests photo-électriques infrarouges réalisés sur des photoconducteurs prototypes, à base de films sensibles, montrent des détectivités variables selon les surfaces exposées, le dopage avec le Bi et le niveau de bruit dans ces films. la mesure des durées de vie des porteurs de charges dans le PbS montre des valeurs entre 0.24 et 0.42ms entrant dan l'intervalle [0.1-0.5ms] des valeurs publiés dans la littérature. La comparaison avec les détecteurs commerciaux montre l'importance de performances de quelques prototypes caractérisés par une détectivité atteignant le 810¹⁰(cm. Hz^{1/2}.w⁻¹) pour le meilleur échantillon, contre 610¹⁰(cm. Hz^{1/2}.w⁻¹) du détecteur commercial signalant le début de dégradation de ce dernier, après plus de 10 années de disponibilité au laboratoire.

Nous avons également effectué des simulations sur le signal, la réponse spectrale et la détectivité de ces détecteurs avec le modèle de surface proposé dans cette thèse, ces simulations montrent des ajustements parfaites avec le signale et un décalage dans les premiers point expérimentaux de la réponse et la détectivité (1-1.5μm), toute en conservant toujours une meilleur reprise des valeurs expérimentales correspondant aux longueurs d'onde de pic. Les valeurs utilisées dans ces ajustements sont en bon accord avec les ordres de grandeurs publiés dans la littérature en ce qui concerne le dopage, la longueur de diffusion et la section efficace de capture, une légère différence entre les gaps tirés de ces simulation et ceux mesurés par la spectroscopie d'absorption a été enregistrée. Les paramètres propres du model tel que la hauteur de la zone de déplétion(Zd), le niveau d'énergie(Et) et la densité des défauts de surface(Nt) sont physiquement acceptables.

Ces travaux doivent être poursuivis, notamment, le développement des autres matériaux de cette famille tel que le PbSe, PbTe et les ternaires PbSnTe, PbSeS. D'autres travaux émergents concernent l'élaboration par voie chimique en solution ou par sol-gel des boîtes quantiques dispersés dans des matrices polymères, ainsi que l'empilement des nanotubes de carbones mono-feuillés (SWCNT : Single Wall Carbon Nanotube) et multi-feuillés (MWCNT) par les sels de plomb. Sur la partie modélisation, l'extension du modèle proposé vers d'autres matériaux tel que l'HgCdTe et l'InSb ainsi que leur adaptation avec des structures photovoltaïques tel que les MIS, Schottky et les P⁺N méritent d'être proposés dans le proche avenir. Enfin, pour compléter la modélisation des photoconducteurs IR, l'élaboration d'un modèle de simulation des photoconducteurs extrinsèques à bande de blocage des impuretés BIB (Blocked Impurity Band), dans le GaAs : Si ou Si:As, fonctionnant à très basses températures (2°K) apparaît nécessaire.

ANNEXES

Annexe 1: Détail des conditions aux limites

La fonction de génération $g(z)$ traités dans ce modèle est la fonction de génération optique donnée par:

$$\mathbf{G}(\mathbf{z}) = \frac{\eta\phi_s}{\rho} (cm^{-3}s^{-1}), \quad \rho = \frac{1}{\alpha}$$

$$\phi_s = \phi_b e^{-\alpha z}$$

Avec η est le rendement quantique défini en chapitre III et ϕ_b est l'émettance de Planck définie en chapitre I

Relation entre $B_p, \theta_n, \xi_n, \xi_p$ et θ_p

$$B_n = \theta_n + G_n$$

$$\theta_p = \beta + \theta_n$$

$$\xi_n = \alpha_n + \gamma_n \theta_n$$

$$\xi_p = \alpha_p + \gamma_p \theta_n$$

Avec

$$\beta = G_n - G_p$$

$$\alpha_n = \frac{1}{2L_n} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \left[H_n - G_n - \frac{L_n}{D_n} J_b^0 \right]$$

$$\gamma_n = \frac{-1}{2L_n} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

$$\alpha_p = \frac{[(d + bV_n)\alpha_n - (c' + a'V_p)\beta]}{(d' + b'V_p)}$$

$$\gamma_p = \frac{[(c + aV_n) + (d + bV_n)\gamma_n - (c' + a'V_p)]}{(d' + b'V_p)}$$

$$G_p = \int_0^{z_d} g(z') \frac{1}{D_p \sqrt{\alpha}} F(\alpha^{1/2}(z' - z_d)) dz'$$

$$G_n = \int_0^{z_d} \frac{g(z')}{2D_n} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \operatorname{erf}(\alpha^{1/2}(z' - z_d)) dz'$$

$$J_b^0(z = z_d) = \left| \frac{-\phi_0}{\alpha + \frac{1}{L_n}} \right| e^{-\alpha z_d}$$

Au niveau de la surface, les excès de concentrations ainsi que les flux de courants s'expriment comme suit:

$$\Delta n(0) = a\theta_n + b\xi_n, \quad \Delta p(0) = a'\theta_p + b'\xi_p$$

$$J_p(0) = c'\theta_p + d'\xi_p, \quad J_n(0) = c\theta_n + d\xi_n$$

Avec

$$a = \exp(\alpha z_d^2), \text{ et } b = -a \cdot \text{erf}(\sqrt{\alpha} z_d)$$

$$a' = a^{-1} \text{ et } b' = -a' \cdot F(\sqrt{\alpha} z_d)$$

$$c = \left(-2\alpha D_n + \frac{qN_A\mu_n}{\varepsilon} \right) z_d \cdot a, \quad d = -2\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} D_n - c \cdot \text{erf}(\sqrt{\alpha} z_d)$$

$$c' = \left(-2\alpha D_p + \frac{qN_A\mu_p}{\varepsilon} \right) z_d \cdot a', \quad d' = -\sqrt{\alpha} D_p - c' \cdot F(\sqrt{\alpha} z_d)$$

Les coefficients A, B, C dans l'équation de θ_n s'expriment comme:

$$\theta_n = \frac{-B + \sqrt{B^2 - AC}}{A}$$

$$A = a_1 a_2 + (a + b\gamma_n)(a' + b'\gamma_p)$$

$$B = a_1 b_2 + a_2 b_1 + (a + b\gamma_n)(p_0 + a'\beta + b'\alpha_p) + (a' + b'\gamma_p)(n_0 + b\alpha_n)$$

$$C = b_1 b_2 + (a'\beta + b'\alpha_p)(n_0 + b\alpha_n) + p_0 b\alpha_n$$

Avec:

$$a_1 = c + aV_n + (d + bV_n)\gamma_n, \quad a_2 = \tau_n (a' + b'\gamma_p) + \tau_p (a + b\gamma_n)$$

$$b_1 = (d + bV_n)\alpha_n, \quad b_2 = w + \tau_n (a'\beta + b'\alpha_p) + \tau_p b\alpha_n$$

$$w = \tau_n (p_0 + p_t) + \tau_p (n_0 + n_t), \quad n_t = N_c \exp\left(\frac{-(E_c - E_t)}{kT}\right)$$

$$p_t = N_v \exp\left(\frac{-(E_t - E_v)}{kT}\right), \quad p_0, n_0 \text{ sont définies dans le chapitre III, } \tau = \frac{1}{\sigma V_{th} N_t}$$

Annexe 2: Théorie générale des détecteurs quantiques

Le photo-détecteur est représenté par un parallélépipède d'un matériau semiconducteur homogène d'une épaisseur t (figure A2.1) et une surface électrique A_e couplée au rayonnement infrarouge incident par leur surface optique A_o , généralement, ces deux surfaces sont les mêmes ou similaires, cependant, le rapport A_o/A_e peut être amélioré par l'utilisation des concentrateurs [1].

La réponse en courant de photo détecteur est déterminée par l'efficacité quantique η et le gain photoélectrique g . L'efficacité quantique exprime le niveau de couplage avec la radiation incidente. Il est défini, ici, comme le nombre de paire électrons trous généré par un photon incident dans un photo détecteur intrinsèque, ou bien le nombre de porteurs de charges ayant l'énergie suffisante pour franchir la barrière de potentiel d'un détecteur photoémissive. Le gain photoélectrique est défini comme le nombre de porteurs traversant les contacts par paire généré dans un photo-détecteur intrinsèque, ou bien le nombre de porteurs de charges pour les autres types de détecteurs. Ces deux quantités montrent comment les porteurs de charges générés sont utilisés pour façonner la réponse en courant des photo-détecteurs. Ils sont supposés constants à travers le volume de composant.

La réponse spectrale en courant est donnée par :

$$R_i = \frac{\lambda \eta}{hc} qg \quad (1)$$

Où λ est la longueur d'onde, h constante de Planck, c vitesse de la lumière, q charge électrique et g le gain photoélectrique en courant. Le courant qui passe entre les contacts de composant est brouillé en raison de la nature statistique des processus de génération recombinaison, la fluctuation de la génération optique, la génération thermique et les taux de recombinaison radiative et non radiative. En supposant que le gain en courant pour le signal (photo courant) et le bruit est identique, alors le bruit en courant est exprimé par [1]:

$$I_n^2 = 2q^2 g^2 (g_{op} + g_{th} + r) \Delta f \quad (2)$$

Où g_{op} , g_{th} , r et Δf sont les taux de génération optique, thermique, taux résultant de recombinaison et la bande passante en fréquence.

[1]. J.Piotrowski and A.Rogalski, "High-operating-temperature infrared photodetectors", edit SPIE Press (2007).

Il est important de noter que les effets de fluctuations de recombinaisons peuvent être évité on les arrangeant d'être présent dans des régions ayant un faible effet due au faible gain photoélectrique ; par exemple, au niveau des contacts dans les photoconducteurs ayant une zone de charge d'espace désertée (sweep out), au niveau de la face arrière des détecteurs photo électromagnétiques, ou bien au niveau des régions neutres dans les diodes. Cependant, les processus de génération avec leurs fluctuation associe, ne peuvent jamais les évités.

La détectivité D^* est le paramètre principale caractérisant la performance normalisée du rapport signale sur bruit (signal/bruit) des photo-détecteurs, il est défini comme :

$$D^* = \frac{R_i}{I_n} (A_d \Delta f)^{1/2} \quad (3)$$

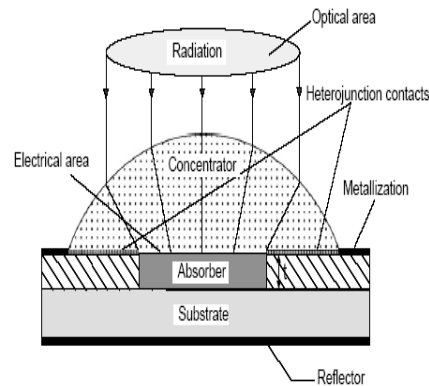


Figure (A2.1): Modèle de photo-détecteur [1]

1. Bruit de génération optique :

Le bruit de génération optique est le bruit de photons dû à la fluctuation de flux incident. La génération optique de porteurs de charges peut prendre lieu selon trois sources différentes :

- Génération par le rayonnement du signal
- Génération par le rayonnement du fond
- L'auto radiation thermique du détecteur lui-même à une température finie.

1.1 Bruit du au signale optique :

Le taux de génération du signale optique (photon) est:

$$g_{op} = \phi_s A_0 \eta \quad (4)$$

Où ϕ_s est la densité de flux du signale optique

Si la recombinaison n'est par contribué dans le bruit

$$I_n^2 = 2\phi_s A_0 \eta q^2 g^2 \Delta f \quad \text{et} \quad (5)$$

$$D^* = \frac{\eta^{1/2}}{hc\sqrt{2\phi_s}} \quad (6)$$

Ceci est la situation idéale où le bruit du détecteur est défini entièrement par le bruit du signal optique. Généralement, le bruit due au flux de signal optique est petit en comparaison avec la contribution du rayonnement du fond et les processus de génération-recombinaison thermique.

1.2 Bruit du à la radiation de fond :

La radiation du fond est fréquemment la source principale du bruit dans les détecteurs infrarouges en particulier. En supposant qu'il n'y a pas une contribution de la recombinaison:

$$I_n^2 = 2\phi_B A_0 \eta q^2 g^2 \Delta f \quad (7)$$

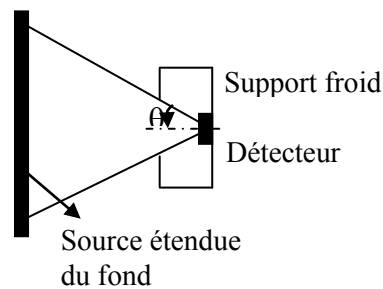
Où ϕ_B est la densité de flux du rayonnement du fond

$$D_{BLIP}^* = \frac{\lambda \eta^{1/2}}{hc\sqrt{\phi_B}} \quad (8)$$

BLIP (Background Limited Infrared Photodetectors) : est le sigle anglais de photo-détecteurs infrarouges limité par le bruit de fond, spécifique pour les détecteurs infrarouges.

Dans le cas où la performance limitée par le bruit de fond est atteint, l'efficacité quantique η est le paramètre unique qui peut influencer les performances du détecteur.

Figure (A2.2): l'utilisation d'ouverture réduite pour minimiser le champ de vision



La densité du flux de rayonnement de fond est contrôlée par sa température, leur émissivité et le champ de vision de détecteur qui peut être limité par une cavité froide. Dans le cas de l'utilisation d'une ouverture circulaire froide pour limité le champ de vision de détecteur FOV (Field Of View), comme dans la figure (A2.2), donc

$$\phi_B = \pi L_B \sin^2(\theta) \quad (9)$$

Où L_B est la radiance du fond.

Considérant un photo-détecteur avec une longueur d'onde de coupure λ_{co} . Pour la radiation de fond du corps noir,

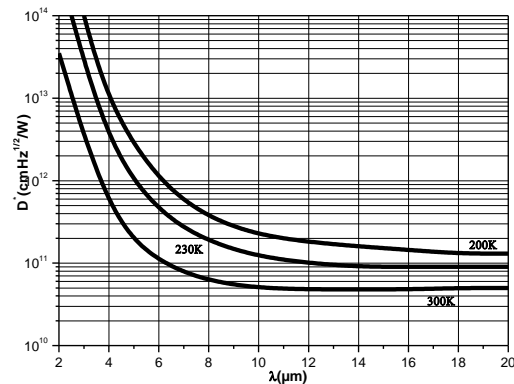
$$L_B = 2c \int_0^{\lambda_{co}} \lambda^{-4} \left[\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1 \right]^{-1} d\lambda \quad (10)$$

Et

$$\phi_B = 2\pi c \sin^2(\theta) \int_0^{\lambda_{co}} \lambda^{-4} \left[\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1 \right]^{-1} d\lambda \quad (11)$$

La figure (A2.3) montre l'allure du pic spectrale de D_{BLIP}^* pour des détecteurs quantiques en fonction de la longueur d'onde calculée pour une température de radiation de fond $300K^\circ$ et un champ de vision FOV de $(\theta=90^\circ)$. Le minimum de la détectivité D_{BLIP}^* à l'ambiante ($300^\circ K$) correspond à $14\mu m$ est égale à $4,610^{10} \text{CmHz}^{1/2}/W$. Pour les photo-détecteurs fonctionnant à des conditions proches d'équilibre, le taux de recombinaison est égal au taux de génération. Pour ces détecteurs, la contribution de la recombinaison dans le bruit réduira la D_{BLIP}^* par un facteur de $2^{1/2}$. Notons que D_{BLIP}^* ne doit pas dépendre des surface et du rapport A_0/A_e . Par conséquent, les performances limitées par le fond et le signal ne sont pas améliorable par un large rapport de A_0/A_e .

Figure (A2.3): détectivités spectrales de pic calculés pour des détecteurs quantiques limités par un champ de vision hémisphérique de la radiation de fond en fonction de la longueur d'onde de pic et de température



1.3 La génération radiative interne :

Contrairement au processus relatif aux radiations de fond et de signal, la génération optique est liée au détecteur lui-même et peut être très important aux détecteurs travaillons aux alentours de la température ambiante. La performance finale est calculée généralement, sous approximation du corps noir de radiation, en prenant en compte, la réduction de vitesse de la lumière et la longueur d'onde, puisque l'indice de réfraction du matériau détecteur est supérieur à 1. Le taux de génération de porteurs par unité de surface est donné par

$$g_a = 8\pi n^2 \int_0^{\infty} \lambda^{-4} \left[\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1 \right]^{-1} d\lambda \quad (12)$$

Où n est l'indice de réfraction. Notons que le taux de génération est supérieure d'un facteur de $4n^2$ sur la génération de fond pour $\eta=1$ et un champ de vision FOV=180° (en comparaison à l'eq 11), cependant, la détectivité résultante donnée par :

$$D^* = \frac{\lambda \eta A_0}{hc \sqrt{2g_a A_e}} \quad (13)$$

doit être inférieure par un facteur de $2n$ en comparaison avec D_{BLIP}^* pour un fond ayant la température du détecteur ($A_0=A_e$). La détectivité limitée par la radiation thermique interne peut être améliorée avec un large rapport de A_0/A_e , contrairement au D_{BLIP}^* . De plus, la durée de vie radiative est fortement prolongée, due fait de la réabsorption des photons émis par la recombinaison radiative [2,3]. En conséquence, les processus de génération-recombinaison optique interne peuvent affectés l'optimisation des composants. Cependant, la limite optimale de performance est donnée par le bruit de signal ou de radiation de fonds.

2. Le bruit thermique de génération-recombinaison :

Les photodétecteurs infrarouges, opérant à l'ambiante et à basses températures sous des irradiances de fond très faible, sont généralement limité par les mécanismes de génération-recombinaison que par le bruit de photon. Pour une absorption effective du rayonnement infrarouge dans les semiconducteurs, on doit utiliser des matériaux ayant des énergies de transition faible devant l'énergie de photon à détecter. Une conséquence directe de ce fait est que, au proche de l'ambiante, l'énergie thermique des porteurs de charges, kT , devient comparable avec l'énergie de transition. Ceci permet aux transitions thermiques, de rendre le taux de génération très élevé. En conséquence, les détecteurs de longue longueurs d'ondes (photodétecteurs de l'infrarouge lointain) sont très brouillé en fonctionnant proche de l'ambiante.

Pour des taux de génération et de recombinaison G and R (en $m^{-6}s^{-1}$) uniforme en volume, le bruit en courant est donné par :

$$I_n^2 = 2(G + R)A_e t q^2 g^2 \Delta f \quad , \quad \text{donc} \quad (14)$$

$$D^* = \frac{\lambda}{hc \sqrt{2(G + R)}} \left(\frac{A_0}{A_e} \right)^{1/2} \frac{\eta}{\sqrt{t}} \quad (15)$$

[2] .R.G. Humpreys, "Radiative life time in semiconductors for infrared detectors, Infrared Phys.23, 171–175 (1983);

[3]. R.G. Humpreys, "Radiative life time in semiconductors for infrared detectors, Infrared Phys.26, 337–342 (1986).

En équilibre, les taux de génération et de recombinaison sont égaux. Dans ce cas,

$$D^* = \frac{\lambda\eta}{2hc\sqrt{Gt}} \left(\frac{A_0}{A_e} \right)^{1/2} \quad (16)$$

3. Le bruit de Flicker (1/f):

Un bruit additionnel vient de s'ajouter à l'ensemble des bruits affectant les photodétecteurs, symbolisé comme bruit $1/f$, parce qu'il présente approximativement une loi en $1/f$ dans le spectre de puissance de bruit. Il est généralement observable à très faible fréquence de modulation. Il est jusqu'à présent mal compris par rapport aux autres sources fondamentales de bruits. Sa générale expression mathématique est

donnée par [4] :
$$i_{1/f}^2 = \frac{K_{1/f} i_b^2}{f^\beta} \Delta f \quad (17)$$

Avec K est un constant de proportionnalité, i_b est le courant de polarisation et β est un facteur ayant une valeur au voisinage de l'unité.

Ce bruit est souvent associé aux barrières de potentiels au niveau des contacts, les phénomènes de piégeage par la surface et les courants de fuites surfaciques. La réduction de ce bruit à un niveau appréciable est un acte, qui dépend fortement des processus employés dans la préparation des surfaces et contacts. Jusqu'à présent aucune théorie générale satisfaisante n'a été formulée. Les deux modèles considérés pour l'explication du bruit $1/f$ sont: le modèle de Hooge [5] qui suppose que les fluctuations des mobilités des porteurs de charges libres sont à l'origine de ce bruit, et le modèle de McWhorter [6] basé sur les fluctuations des densités des porteurs de charges libres.

Une contribution effectuée par *Shen et al* [7] a pu attribuer la constante K au états de surface via une équation donnée par $K_{1/f} = \frac{C}{N_t A_d}$, avec C est un constant, A_d est

la surface active de détecteur, N_t est la densité d'états de surface et Δf est la largeur de la bande passante électronique du détecteur.

[4]. M.Razeghi, "Current status and future trends of infrared detectors" *Opto-Review*, 6,155(1997);

[5]. F.N.Hooge, *Phys. Lett*, A29,123(1969);

[6]. A. Van der Ziel, "Fluctuation phenomena in semiconductors," *Butterworths*, London(1959));

[7]. W. Z. Shen and A. G. U. Perera, " Low-Frequency Noise and Interface States in GaAs Homojunction Far-Infrared Detectors", *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 46, no.4(1999).

4. L'épaisseur optimale du détecteur

Pour une température et longueur d'onde de fonctionnement donné, la plus haute valeur de performance peut être atteinte avec la maximisation du rapport $\frac{\eta}{\sqrt{(G+R)t}}$. Ceci

signifie que le fort rendement est atteignable avec des films minces.

Dans le calcul suivant, en supposant $A_0 = A_e$, la radiation incidente est perpendiculaire, et en négligeant les coefficients de réflexions sur les faces avant et arrière. Dans ce cas,

$$\eta = 1 - e^{-\alpha t} \quad (18)$$

Où α est le coefficient d'absorption, donc

$$D^* = \frac{\lambda}{hc\sqrt{2}} \left(\frac{\alpha}{G+R} \right)^{1/2} F(\alpha t) \quad (19)$$

$$\text{Où } F(\alpha t) = \frac{1 - e^{-\alpha t}}{\sqrt{\alpha t}} \quad (20)$$

L'allure de $F(\alpha t)$ est montrée dans la figure (A2.4), la fonction $F(\alpha t)$ atteint son maximum à 0,638 pour $t = \frac{1,26}{\alpha}$. Dans ce cas $\eta = 0,716$, et la plus forte détectivité

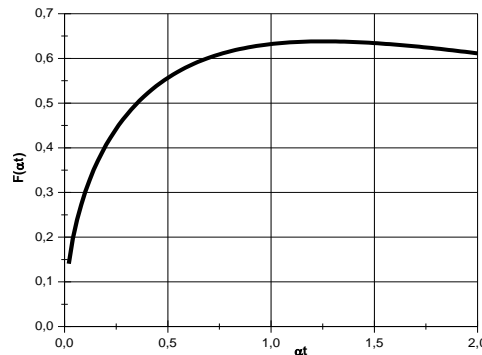
$$\text{est } D^* = 0,45 \frac{\lambda}{hc} \left(\frac{\alpha}{G+R} \right)^{1/2} \quad (21)$$

La détectivité peut être augmentée par un facteur de $\sqrt{2}$ pour un double traversé du rayonnement. Ceci peut être achevé par l'utilisation de réflecteur arrière, un simple calcul montre que l'épaisseur optimale dans ce cas est la demi-valeur utilisée dans la traversée simple du rayonnement, tandis que le rendement quantique reste égal à 0.716.

À l'équilibre, les taux de génération et de recombinaison sont égaux, en conséquence

$$D^* = \frac{\lambda \eta}{2hc\sqrt{(Gt)}} \quad (22)$$

Figure (A2.4): l'allure de la fonction $F(\alpha t)$



Les effets de fluctuations de recombinaisons peuvent être évités en les arrangeant d'être présent au niveau des contacts dans les photoconducteurs, au niveau

de la face arrière des détecteurs photo électromagnétiques et au niveau des régions neutres dans les photodiodes. Dans ce cas, le bruit se réduit et la détectivité augmente par $\sqrt{2}$. Cependant, les fluctuations de génération ne peuvent jamais les éviter. Si le processus de recombinaison est indépendant du de génération, il contribue au bruit de détecteur.

$$D^* = \frac{\lambda \eta}{2^{1/2} hc \sqrt{Gt}} \quad (23)$$

5. Figure de mérite matériel de détecteurs

Pour résumer les discussions précédentes, la détectivité pour n'importe quel photo détecteur infrarouge optimisé est donnée par

$$D^* = 0.31 \frac{\lambda}{hc} k \left(\frac{\alpha}{G} \right)^{1/2} \quad (24)$$

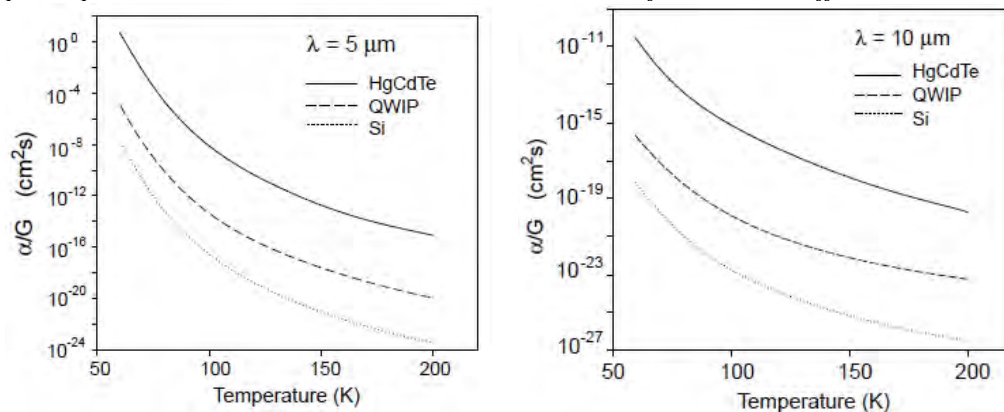
Où $1 \leq k \leq 2$ et il dépend de la contribution de la recombinaison et la réflexion arrière, comme montré dans le tableau (A2.1)

Comme nous allons le voir, le rapport entre le coefficient d'absorption et le taux de génération thermique est la principale figure de mérite pour n'importe quel matériau de détecteur infrarouge. Cette figure de mérite proposé, la première fois par Piotrowski, peut être utilisée pour prédire les performances optimales des détecteurs infrarouges et classifer les potentialités de détection infrarouge de ces matériaux [8,9]. Le rapport $\frac{\alpha}{G}$ en fonction de la température pour différents types de matériaux, ayant des énergies des bandes interdites ajustables égale à 0.25eV ($\lambda=5\mu\text{m}$) et 0,124eV ($\lambda=10\mu\text{m}$), est montré dans la figure (A2.5). La procédure utilisée pour le calcul de $\frac{\alpha}{G}$, pour différents matériaux, est donnée par [10,11], il apparaît que le HgCdTe est le détecteur le plus efficace, on peut également noter que les QWIP sont des meilleurs matériaux par rapport au silicium extrinsèque. L'importance du taux de génération thermique comme une figure de mérite des matériaux détecteurs était reconnue la première fois par Long [12]. Il a été utilisé dans plusieurs articles [13,14] relatifs au détecteur fonctionnant à haute température (HOT). Plus tard, Kinch [15] introduit le taux de génération thermique par unité de surface dans la profondeur de pénétration $1/\alpha$ comme figure de mérite, ce qui est réellement l'inverse de la figure de mérite $\frac{\alpha}{G}$ originellement proposée par Piotrowski [9].

Le calcul de cette figure de mérite exige la détermination du coefficient d'absorption et le taux de génération thermique, en prenant en compte divers processus de nature fondamentaux et quasi fondamentaux.

Réflexion arrière	Contribution de recombinaison	Épaisseur optimale	Efficacité quantique	k
0	R=G	$1,26/\alpha$	0,716	1
1	R=G	$0,63/\alpha$	0,716	$2^{1/2}$
0	RIEN	$1,26/\alpha$	0,716	$2^{1/2}$
1	RIEN	$0,63/\alpha$	0,716	2

Tableau (A2.1): dépendance du facteur k (eq :23), l'épaisseur optimale, et l'efficacité quantique sur la contribution de recombinaison et la réflexion rétrodiffusée.



Figure(A2.5): le rapport α/G_{th} en fonction de T pour les photo-détecteurs des bandes (a) MWIR- $\lambda=5\mu\text{m}$, et (b) LWIR- $\lambda=10\mu\text{m}$ [1].

-
- [8]. J.Piotrowski and W. Gawron, "Ultimate performance of infrared photodetectors and figure of merit of detector material," *Infrared Phys. Technol.* 38,63–68(1997);
- [9]. J.Piotrowski, "Hg_{1-x}Cd_xTe: material for the present and future generation of infrared sensors," *MST News Poland* No.1, 4–5 (March 1997);
- [10]. A. Rogalski, "Quantum well photoconductors in infrared detectors technology," *J.Appl. Phys.* 93, 4355–4391 (2003);
- [11]. A.Rogalski, "HgCdTe infrared detector material: History, status, and outlook," *Rep. Prog.Phys.* 68, 2267–2336 (2005);
- [12]. D. Long, "Photovoltaic and photoconductive infrared detectors," in *Optical and Infrared Detectors*, R. J. Keyes (Ed.), Springer-Verlag, Berlin, 101–147(1977);
- [13]. C.T.Elliott and N.T.Gordon, *Infrared detectors*, in *Handbook on Semiconductors*, Vol.4, C.Hilsum(Ed.), North-Holland, Amsterdam, 841–936(1993);
- [14]. C.T.Elliott, "Photoconductive and nonequilibrium devices in HgCdTe and related alloys," in *Infrared Detectors and Emitters: Materials and Devices*, 279312, P. Capper and C.T. Elliott (Eds.), Kluwer Academic Publishers, Boston(2001);
- [15]. M. A. Kinch, "Fundamental physics of infrared detector materials," *J. Electron. Mater.* 29, 809–817 (2000).

***COMMUNICATIONS ET PUBLICATIONS
INTERNATIONNALES***

LISTE DES COMMUNICATIONS ET PUBLICATIONS

Publications

S.Kouissa, A.Djemel and M.S.Aida,"*Surface state dependence of PbS and PbSe infrared noise and detectivity*", Accepted for publication, to be appeared in J Mater Sci: Mater Electron (2012);

S.Kouissa, M.S.Aida and A.Djemel,"*Surface states simulation model for photoconductors infrared detectors*", J Mater Sci: Mater Electron, 20,S400-S406(2009);

A.Djemel, **S.Kouissa** and R-J.Tarento,"*Temperature dependence of luminescent centre in cathodoluminescence*", Physics.Procedia 2, 845-851(2009);

A. Djemel, A.Nouiri, **S. Kouissa**, R.J. Tarento," *Caracterisation of n-GaAs by cathodoluminescence: Quantitative study and comparaison*", Science Technology and Education of Microscopy: an Overview Formatex Spain, 65 (2004);

A. Djemel, A. Nouiri, **S. Kouissa**, R.J. Tarento,"*Cathodoluminescence calculation of n-GaAs; Surface Analysis and Comparaison*", Phys. Stat. Sol. (a) 191, 223 (2002).

Communications

S.Kouissa, M.S.Aida and A.Djemel," *Surface states simulation model for photoconductors infrared detectors*", Second International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications(ICOOPMA), London, England, 30July-3 August(2007) (Poster Communication);

A.Djemel, A.Nouiri, **S.Kouissa** and R-J.Tarento, "*Cathodoluminescence calculation of n-GaAs; Surface Analysis and Comparaison*", 16ème International Conference on X-ray Optics and Microanalysis (ICXOM-XVI), Vienna, Austeria, 2-6 July (2001).

Surface state dependence of PbS and PbSe infrared noise and detectivity

S. Kouissa · A. Djemel · M. S. Aida

Received: 31 May 2012 / Accepted: 7 July 2012
© Springer Science+Business Media, LLC 2012

Abstract It is established that the surface state is one of the most important mechanisms limiting the performance of photoconductors. In a previous work, we have presented the theoretical platform of surface state model exhibiting the analysis of the space charge region at the free surface of semiconductors. To know that recombination effects directly influence the quantum efficiency of detector, the dependence of some detector parameters on surface defect densities and the comparison of this model with experimental data of responsivity are evaluated. The present papers use this model to explore the dependence of surface parameters on signal, noise and detectivity. The results of the model are compared with the experimental results for p-PbS case.

1 Introduction

The modeling of photo-detectors is an important task that is necessary to understand the photo-detectors properties and to optimize their design. The analytical models developed for IR devices were based on idealized structure, operating both in equilibrium and non equilibrium modes. For advanced devices, these models were insufficient and are described by the ambipolar model at non equilibrium mode.

Historically, Van Roosbroeck [1] is the first researcher treating the transport of excess carriers in semiconductor. He has derived an equation of transport for excess carrier concentration that exhibits the ambipolar nature of diffusion, drift and recombination mechanisms under electrical neutrality. Rittner in [2] used this approach to derive and solve a one dimensional transport equation for photo-generated holes and electrons in photoconductors. Thus, the ambipolar model is the oldest road for simulation and modeling the infrared photo detectors performances.

The accurate modeling of such complex device architectures for photodetectors must take into account further effects such as doping and band gap grading, heterojunction; 2D and 3D effects, surface, interfaces and contacts effects. Also, it is suggested that recombination effects directly influence the quantum efficiency of detector rather than the bulk-carriers lifetime [3]. The later effect is usually described by the surface recombination velocity, and modeled using the Rittner's formulation in which the radiation is assumed to be completely absorbed at the surface.

Recently, a theoretical platform based on surface state for modeling the infrared photoconductors has been published [4]. This study suggested that recombination effects influence directly the quantum efficiency of detector. It exhibits the analysis of the space charge region at the free surface of semiconductors. The dependence of some detector parameters on surface defect densities and on energy level associated to defects and the comparison of this model with experimental data of responsivity are given.

The present work uses the surface state simulation model [4] to explore the dependence of surface parameters and frequency modulation on signal, noise and detectivity. The results of model are compared with experimental results.

S. Kouissa (✉) · A. Djemel
PCS Laboratory, Department of Physics, University of
Constantine, 25000 Constantine, Algeria
e-mail: skouissa@yahoo.fr

M. S. Aida
CMI Laboratory, Department of Physics, University of
Constantine, 25000 Constantine, Algeria

2 Theoretical fundamentals

The theory assumes p-type PbS doped with acceptors concentration N_a ; the density of surface defects (N_t) has only one energy level located at E_t below the intrinsic Fermi (E_i). The surface recombination is treated in the Shockley–Read–Hall mechanism for non-equilibrium conditions. The device geometry and more details of the model are presented in the previous work [4].

2.1 Excess carrier densities

The distribution of carrier excess is controlled by the continuity equation, which has the following classic form:

$$\vec{\text{div}} \vec{J} = G(z) - R(z) \tag{1}$$

where J , $R(z)$ and $G(z)$ are the carrier flux, the local recombination and generation rates respectively. In the depletion region, the carrier flux J has both diffusion and drift components, which are:

$$\vec{J}_n = -D_n \vec{g} \text{rad}(\Delta n(z)) - \Delta n(z) \mu_n \vec{E} \tag{2}$$

$$\vec{J}_p = -D_p \vec{g} \text{rad}(\Delta p) - \Delta p \mu_p \vec{E} \tag{3}$$

$D_{p(n)}$ and $\mu_{p(n)}$ are the hole (electron) diffusion coefficient and mobility of carriers, respectively, and E is the electric field in the depletion region. Assuming a p-doped semiconductor (N_a) and a fully depleted zone, E (z -dependence) is given by:

$$E(Z) = \frac{eN_a}{\epsilon} (Z - Zd) \tag{4}$$

Zd is the depletion region depth. In the depletion region, the recombination is neglected ($R(z) = 0$).

2.2 Output signal

In the neutral region, the carrier transport is reduced to the diffusion processes. For low injection, the electrons (minority carrier) maintain the local charge neutrality.

The excess carrier concentration $\Delta n(z)$ is determined from the solution of the differential equation:

$$D_n \frac{d^2 \Delta n(z)}{dz^2} = G(z) - \frac{\Delta n(z)}{\tau_n} \tag{5}$$

The generation function is defined in the Ref. [4] and the solution of this equation is given by:

$$\Delta v(z) = B_n \exp \left[-\frac{(z - z_d)}{L_n} \right] + \frac{L_n}{2D_n} \int_{z_d}^z G(z') \times \left\{ \exp \left[-\frac{|z - z_d|}{L_n} \right] - \exp \left[-\frac{(z + z' - 2z_d)}{L_n} \right] \right\} dz' \tag{6}$$

The particular boundary conditions [5] allow us to determine B_p (the excess carrier concentration at the surface $\Delta n(0)$).

The photoconduction phenomenon is based on the variation of electrical conductivity under photonic excitation. Assuming a low excitation level [$\Delta p(z) \ll N_a$, and $\Delta n(z) = \Delta p(z)$], the electric conductivity variation is given by:

$$\Delta \sigma = e \cdot \mu_n \cdot \Delta n(z) + e \cdot \mu_p \cdot \Delta p(z) \tag{7}$$

The specimen conductance is given by [4]:

$$\Delta g = \frac{Z \mu_n e}{l} \int_0^d \Delta n(z) dz \tag{8}$$

Hence, the photocurrent is:

$$I_{ph} = \Delta g \cdot V, \tag{9}$$

where V is the bias voltage.

2.3 Noises and detectivity

Lead sulfide is a very good photoconductor at room temperature, although it does not reach Blip (Background Limited Infrared Photodetectors) operation, the thermal generation-recombination is the dominating compound of noise. The Blip condition is reached only at low temperature in which the generation-recombination compound is weak and the carriers are generated by radiation not by thermal effect.

In all cases, the general noise expression combining three noise sources is: [6]

$$i_n^2 = i_{G-R}^2 + i_{1/f}^2 + i_{joh}^2 \tag{10}$$

$$i_n^2 = 4G^2 e(e\eta E_q A_d + e g_{th} d \cdot A_d) \Delta f + \frac{B_{1/f} \bar{i}^2}{f} \Delta f + \frac{4kT}{R_d} \Delta f \tag{11}$$

where the G , η , E_q , g_{th} , d , k , T and R_d are, the gain of photoconductor, Background flux density (Background generation rate), thermal generation rate, detector thickness, Boltzmann’s constant, detector temperature and resistance respectively.

The $1/f$ noise given by [7] when $B_{1/f} = \frac{C}{N_t A_d}$ become dominant at low frequency, $C = 0.1$, A_d is the detector area ($= 410^{-4} \text{ Cm}^2$), N_t is the surface state density and Δf is the electrical bandwidth of detector.

The Johnson noise is insignificant compared to Generation–Recombination and $1/f$ noises.

At room temperature and high modulation frequency, the dominant compound of noise is the thermal generated-recombination part given by: [8]

$$i_n^2 = 4qG i_0 \Delta f \quad (12)$$

where i_0 is the dark current, Δf is the noise equivalent frequency bandwidth given by $1/(2t_{int})$ where t_{int} is electronic integration time and G is the gain of photoconduction.

The frequently used figure of merit to measure the operability of such detectors is the normalized detectivity D^* (or D star) suggested by Jones [6–9] and given by

$$D^* = \frac{\sqrt{A_d \Delta f}}{NEP} = \frac{R_i \sqrt{A_d \Delta f}}{i_n} = \frac{R_v \sqrt{A_d \Delta f}}{V_n} \quad (13)$$

where NEP , R_i , R_v , i_n and V_n are the noise equivalent power, current and voltage responsivity and current and voltage noise respectively. The NEP is the amount of radiant power collected on a detector that will produce an signal to noise ratio SNR of 1.

3 Results and discussions

3.1 Photocurrent

The behavior of photocurrent is described by variation of excess carriers density which is presented in our previous work [4], it depend strongly on the surface parameters (Nt , σ). The Figs. 1 and 2 show the variation of detected signal versus wavelength for different surfaces states densities and capture cross sections. The signal increases when the Nt or σ decreases. The maximum value is about the wavelength corresponding to excitation energy at the vicinity of energy gap (minimum energy for creating the pair (e–h)). This position is characterized by a maximum generation rate because the penetration of IR photons is important, and hence, the losses of carriers by recombination at surface defects are reduced.

3.2 Noise current

It should be noted that the PbS photo-detector, at room temperature, is not background limited but it is thermal limited. The thermal generation-recombination noise is also affected by the surface parameters, especially by Nt through the photoconductive gain and effective lifetime of carriers. It's obtained that, this noise current insensible for capture cross section and diffusion length. Figure 3 shows the variation of noise current as function of wavelength of incident radiation. This variation is described by the behavior of the photoconductive gain which is constant over the detection interval of device. Also, it illustrates an important dependence on surface defect density; it must be carefully prepared and treated the surface for an eventual lowering of current noise.

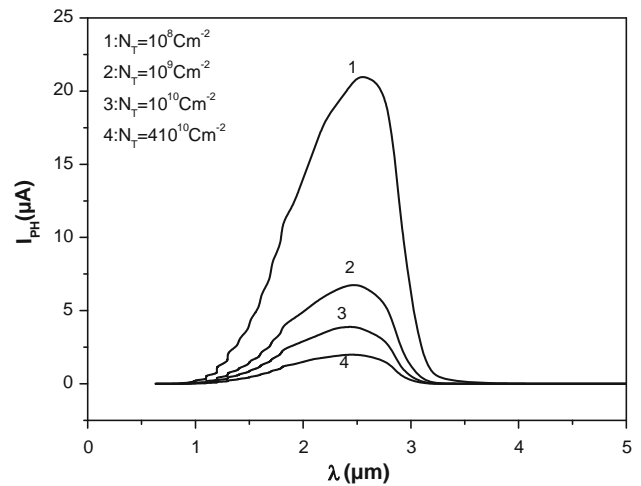


Fig. 1 Influence of traps density Nt on the photoconductive signal I_{PH}

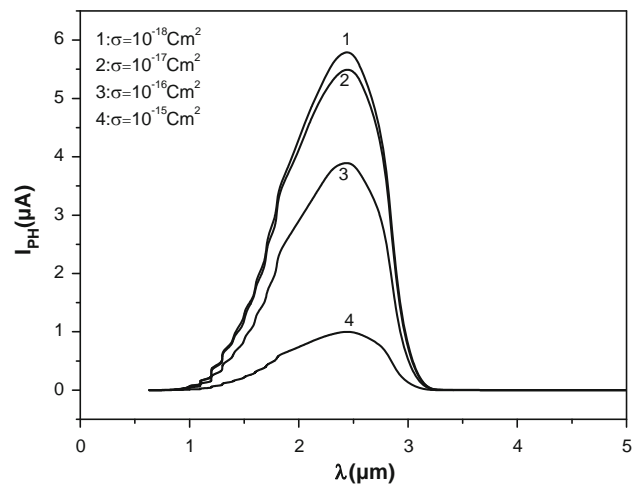


Fig. 2 Influence of capture cross section σ on the photoconductive signal I_{PH}

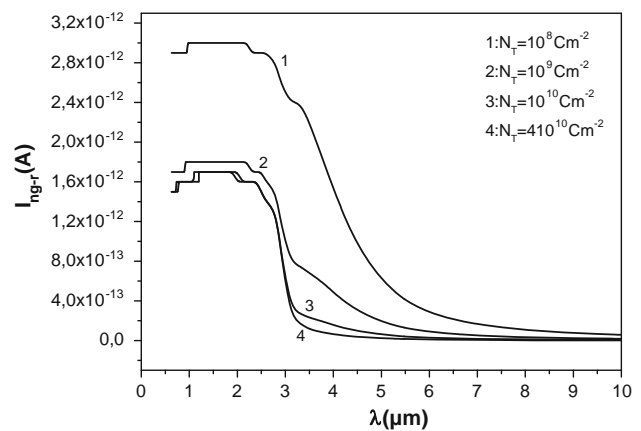


Fig. 3 Influence of traps density Nt on the noise current I_n

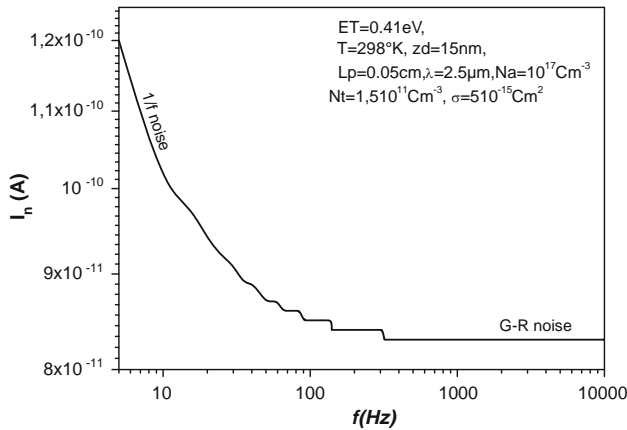


Fig. 4 Variation of total noise current I_n as a function of modulation frequency

Figure 4 shows the variation of the global noise as a function of modulation frequency. At low frequency, the flickers noise ($1/f$ noise) is the dominant compound, while at medium and high frequency, it is the generation-recombination noise that dominates. In the majority of testing IR detectors setup, the modulation frequency is taken superior to 600 Hz in order to eliminate the contribution of $1/f$ noise, originating from fluctuation of recombination on surface traps and contacts electrodes. To minimize this contribution of noise, the detectors must have good contacts and must not be operated at low frequencies.

3.3 Detectivity

This is the widely used figure of merit for measuring and estimating the operability of such detector (bigger is better); it is the sensitivity normalized by 1 cm^2 area and 1 Hz noise equivalent bandwidth. It can be interpreted as an SNR (signal to noise ratio) out of a detector when 1 W of radiant power is incident on the detector.

Figures 5 and 6 shows the dependence of surface defects density N_t and capture cross section σ on the spectral detectivity. Like the signal and noise, the influence of surface parameters on D is dictated by the influence on the SNR. It increases when the values of surface parameters decreases.

Figure 7 shows the variation of the detectivity as a function of modulation frequency, this behavior is comparable to the experimental curves published [[10, 11], and [12]]. For the best measurement of D^* , the modulation frequency must be in the range 800–1000 Hz.

For testing the credibility of this model, we compare the calculated D^* with two experimental data provided from Santa Barbara Research Centre [13] and experimental data of [6].

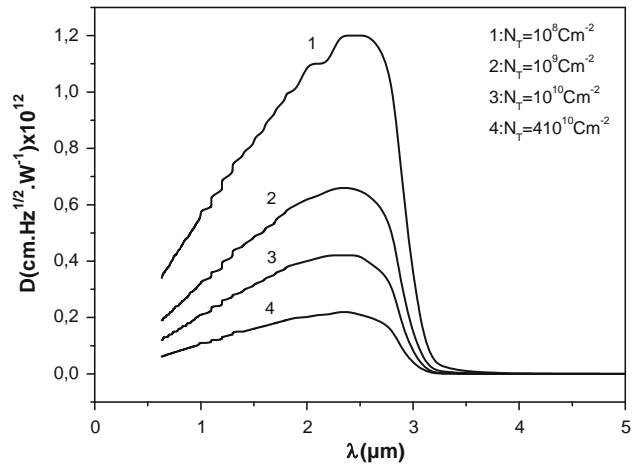


Fig. 5 Influence of traps density N_t on spectral detectivity D^*

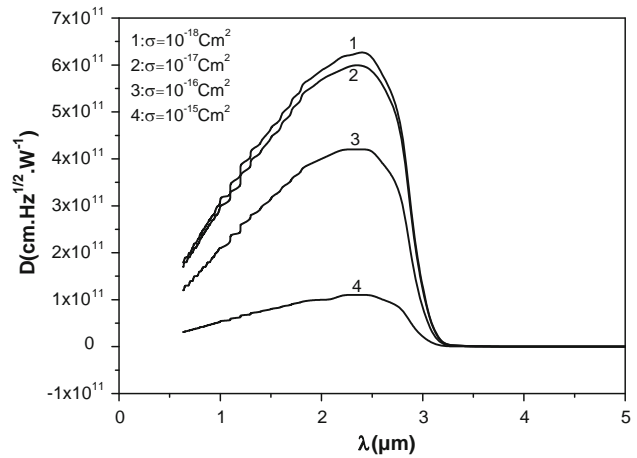


Fig. 6 Influence of capture cross section σ on spectral detectivity D^*

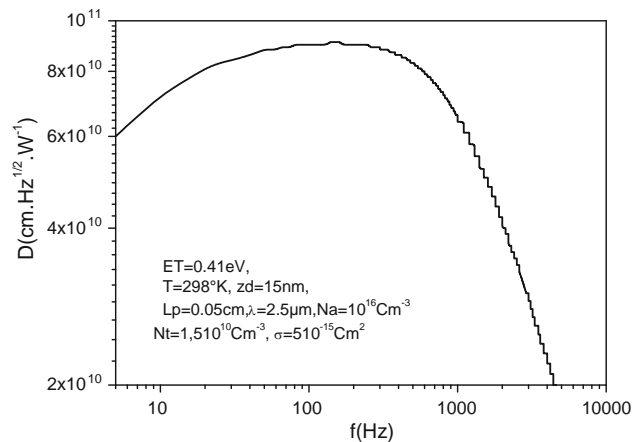


Fig. 7 Variation of detectivity D^* as a function of modulation frequency

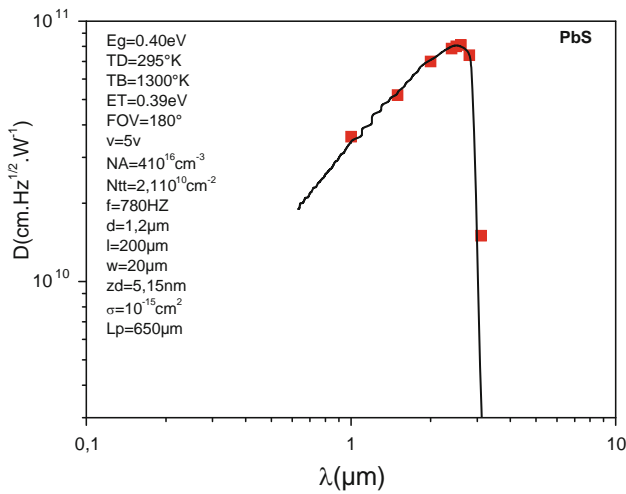


Fig. 8 Comparison of PbS calculated spectral detectivity D^* with experimental data from [13]

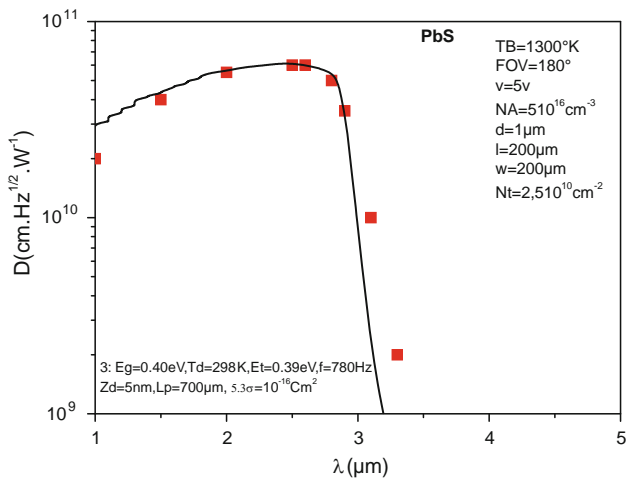


Fig. 9 Comparison of PbS calculated spectral detectivity D^* with experimental data from [6]

Figures 8 and 9 show the comparison of the theoretical model with the D^* of these experimental PbS photoconductor results. The best agreement is obtained with the following parameters ($E_g = 0.4 \text{ eV}$, $N_t = 2.110^{10} \text{ cm}^{-2}$, $f = 780 \text{ Hz}$, $Z_d = 5.15 \text{ nm}$, $L_p = 650 \text{ }\mu\text{m}$, $NA = 410^{16} \text{ cm}^{-3}$, $d = 1.2 \text{ }\mu\text{m}$, $A_d = 410^{-5} \text{ Cm}^2$, $T_d = 295^\circ\text{K}$ et $\sigma = 10^{-15} \text{ Cm}^2$) for the Santa Barbara Research Center PbS photoconductors and ($E_g = 0.4 \text{ eV}$, $N_t = 2.50^{10} \text{ cm}^{-2}$, $f = 780 \text{ Hz}$, $Z_d = 5 \text{ nm}$, $L_p = 700 \text{ }\mu\text{m}$, $NA = 510^{16} \text{ cm}^{-3}$, $d = 1 \text{ }\mu\text{m}$, $A_d = 410^{-4} \text{ Cm}^2$, $T_d = 298^\circ\text{K}$ et $\sigma = 5.310^{-16} \text{ Cm}^2$) for experimental data of [6]. These parameters are in agreement with the published data [6, 13].

Figures 10 and 11 show the comparison of the theoretical model with the D^* of these experimental PbSe photoconductor results. The best agreement is obtained

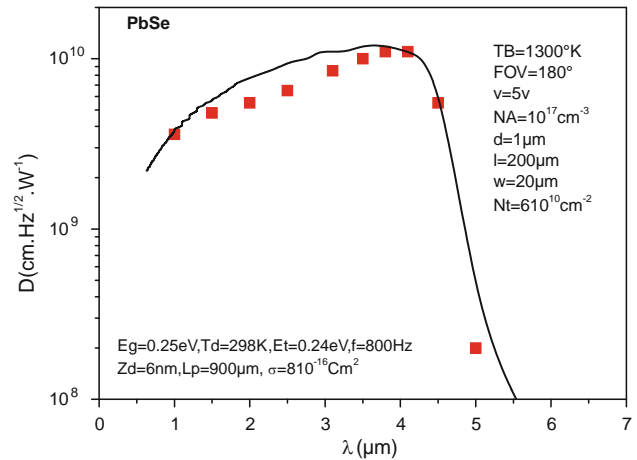


Fig. 10 Comparison of PbSe calculated spectral detectivity D^* with experimental data from [13]

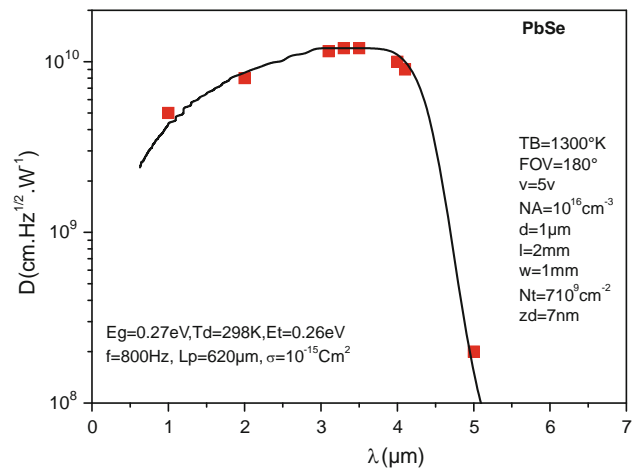


Fig. 11 Comparison of PbSe calculated spectral detectivity D^* with experimental data from [6]

with the following parameters ($E_g = 0.25 \text{ eV}$, $N_t = 610^{10} \text{ cm}^{-2}$, $f = 800 \text{ Hz}$, $Z_d = 6 \text{ nm}$, $L_p = 900 \text{ }\mu\text{m}$, $NA = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $d = 1 \text{ }\mu\text{m}$, $A_d = 410^{-5} \text{ Cm}^2$, $T_d = 298^\circ\text{K}$ et $\sigma = 810^{-16} \text{ Cm}^2$) for the Santa Barbara Research Center PbSe photoconductors and ($E_g = 0.27 \text{ eV}$, $N_t = 50^{10} \text{ cm}^{-2}$, $f = 800 \text{ Hz}$, $Z_d = 7 \text{ nm}$, $L_p = 865 \text{ }\mu\text{m}$, $NA = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $d = 1 \text{ }\mu\text{m}$, $A_d = 410^{-4} \text{ Cm}^2$, $T_d = 298^\circ\text{K}$ et $\sigma = 10^{-15} \text{ Cm}^2$) for experimental data of [6]. These parameters are in agreement with the published data [6, 12].

4 Conclusions

The numerical results of surface state simulation model, concerning the analysis of noises and detectivity has been developed and discussed. This model gives a calculated

figure of merit comparable to the performances of commercial PbS photoconductors. The numerical parameters given by this model are in good agreement with the published ones in the literature. In a future work, we will look at the influence of temperature on detector performances, as well as to apply this model on other materials.

References

1. W. Van Roosbroeck, The transport of added current carriers in a homogeneous semiconductor. *Phys. Rev.* **91**, 282–289 (1953)
2. E.S. Rittner, “*Electron Processes in Photoconductors*”, *Photoconductivity Conference* (Wiley, New York, 1954), pp. 215–268
3. V. Gopol, Surface recombination in photoconductors. *Infrared Phys.* **25**, 615–618 (1985)
4. S. Kouissa, M.S. Aida, A. Djemel, Surface state simulation model for photoconductors infrared detectors. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **20**, S400–S406 (2009)
5. A. Djemel, R.J. Taranto, J. Castnaing, Y. Marfaing, A. Nouri, Study of electronic surface properties of GaAs in cathodoluminescence experiment, *Phys. Stat. Solid (a)*168 (1998)
6. E. Dereniak, G.D. Boreman, *Infrared Detector and Systems* (Wiley, New York, 1996)
7. W.Z. Shen, A.G.U. Perera, Low-frequency noise and interface states in GaAs homojunction far-infrared detectors. *IEEE Trans. Electron Devices* **46**(4), 811–814 (1999)
8. E. Rosencher, B. Vinter, *Optoélectronique* (Masson, Paris, 1998)
9. R.C. Jones, Performance of detectors for visible and infrared radiation, in *Advances in Electronics*, vol. 5, ed. by L. Marton (Academic Press, Inc., New York, 1953), pp. 27–30
10. A. Rogalski, Brian. J. Thompson. *Selected Papers on Semiconductor Infrared Detectors* (SPIE Optical Engineering Press, Bellingham, 1992)
11. A. Rogalski, *Infrared Photon Detectors* (SPIE Press, Bellingham, 1995)
12. J. Piotrowski, A. Rogalski, *High Operating Temperature Infrared Photodetectors*, (SPIE Press, Bellingham, 2007)
13. T.H. Johnson, “Lead Salt Detectors and Arrays PbS and PbSe”, *Selected papers on Semiconductor Infrared Detectors* (SPIE Optical Engineering Press, Bellingham, 1992), pp. 296–321 [reprinted with permission from *Infrared Detectors Proc.SPIE Vol. 443*, pp. 60–94(1884)]

Surface states simulation model for photoconductors infrared detectors

S. Kouissa · M. S. Aida · A. Djemel

Received: 26 June 2007 / Accepted: 7 February 2008 / Published online: 29 February 2008
© Springer Science+Business Media, LLC 2008

Abstract In the planer technology, the photoconduction response is greatly affected by the surface recombination phenomenon. The influence of surface defects on detection capabilities of photoconductors infrared detectors is analyzed. A model based on surface states associated of surface defects is also developed. In this model, the barrier height at the semiconductor free surface is modified under photonic excitation. The procedure used for calculation of such parameter has taken into account the depletion region and the influence of the photon wavelength (λ). The recombination of carriers at the semiconductor surface is also examined within the Shockley–Read–Hall theory. In a self-consistent way, the continuity equation is solved in order to obtain excess carriers density and also to deduce quantum efficiency, gain and responsivity as function of the wavelength. Numerical results obtained by the present approach model are in good agreement with the published experimental results for case p-PbS.

1 Introduction

The discovery of the photoconduction phenomenon by Smith [1] in selenium submarine cables has been intensively used to detect electromagnetic waves, especially in the infrared–visible region using the conversion of electromagnetic energy to electrical form.

The photoconductivity appears as an increase in conductivity in the region of semiconductors under irradiation. The narrow gap semiconductors are the best materials suitable for infrared detection. The first practical infrared detector, used in a variety of applications during the II World War is the lead sulfide (PbS). The oldest method for the realization of PbS thin films as well as the commercial infrared photo detectors is done by chemical bath [2].

Photoconductivity can be explained by two models depending upon whether the semiconductor is single-crystalline or polycrystalline, which are recombination and barrier models respectively. The recombination model assumes that change in conductivity on illumination results from a change in the number of conducting electrons or holes per unit volume. In the barriers model, it is assumed that illumination produces little or no change in the density of charge carriers but that the effective mobility of such carriers is increased. A large number of surface defects are produced along the crystalline boundaries. These surface defects capture electrons from the interior of the single-crystalline and produce space charge barriers. Illumination reduces the number of electrons in the surface defects and thereby lowers the barrier height. In real polycrystalline material, the observed photoconductivity may be due to a combination of both recombination and barrier processes.

It is reported in previous work [3–6] that the surface sample can greatly affect the experimental results.

Also, the modeling of the surface defects phenomenon requires an accurate knowledge of the photon–semiconductor interaction, generation–recombination of carriers and the material design. However, in most used models, the semiconductor free surface is represented by the surface recombination velocity [6–9]. The main goal of the present study is to give a clear explication of the influence of surface defects on detection capabilities. This study is a further

S. Kouissa (✉) · A. Djemel
LPCS Laboratory, Department of Physics, University
of Constantine, Constantine 25000, Algeria
e-mail: skouissa@yahoo.fr; kouissa@hotmail.com

M. S. Aida
LCMI Laboratory, Department of Physics, University
of Constantine, Constantine 25000, Algeria

attempt to develop a combination model based on surface states associated to surface defects. The semiconductor free surface is described by a defect density N_t which induces a level energy E_t within the gap. The article deals with the p-PbS case with doping N_a , and it is devoted to the analysis of surface, quantum efficiency, gain and spectral responsivity.

2 Surface analysis

The model under consideration consists of a thin film of a semi conducting material that interacts with infrared radiation emitted by a black body (Fig. 1). The ohmic contacts are deposited on the surface. Due of electronic states associated with surface defects, a depletion region is created with a thickness Zd which induce a barrier potential between the semiconductor free surface and the bulk crystal [10–12]. When carriers are photo-created, the electric field within the space charge region drifts both electrons and holes over the two contacts. The carrier recombination is large at the surface. Thereafter the surface density charge induces a change in the space charge region which affects the distribution of carriers and changes the photocurrent density.

Assuming that Q is the absolute charge at the surface, then

$$Q = eZd \cdot N_a = eN_t \cdot (1 - f) \tag{1}$$

and

$$Zd = \frac{N_t}{N_a} (1 - f) \tag{2}$$

The occupation probability of the donor energy level f is given by [10];

$$f = \frac{\Delta n(0) + n_0 + n_i \exp\left(\frac{E_t - E_i}{kT}\right)}{\Delta n(0) + n_0 + \Delta p(0) + p_0 + 2n_i \cosh\left(\frac{E_t - E_i}{kT}\right)} \tag{3}$$

where $\Delta n(0)$ and $\Delta p(0)$ are the electrons and holes excess carriers concentrations at the surface, respectively, n_i is the intrinsic carriers concentration, N_t is the density of surface state per unit area (Cm^{-2}) and E_i the Fermi intrinsic level.

The electron (hole) concentration n_0 and p_0 is given by:

$$n_0 = \frac{n_i^2}{N_a} \exp\left(\frac{E_b}{kT}\right) \tag{4}$$

$$p_0 = N_a \exp\left(-\frac{E_b}{kT}\right) \tag{5}$$

The barriers height E_b is given by:

$$E_b = \frac{eN_a}{2\epsilon} Zd^2 \tag{6}$$

The barrier height depends on the carrier excess by means of Zd .

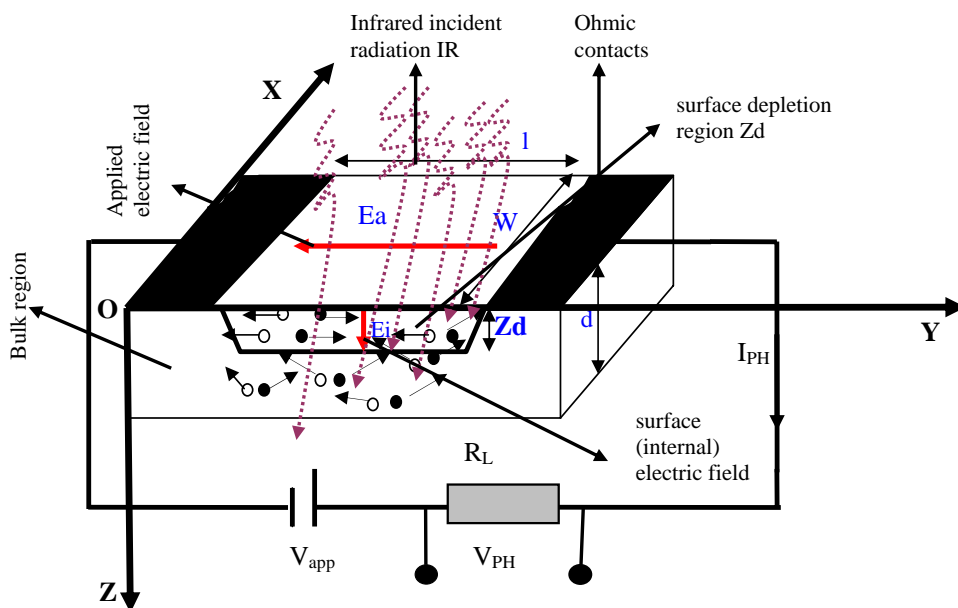
3 Carriers generation

The density of excess carriers generated by light absorption is controlled by the continuity equation which has been solved in both neutral and depletion regions. This continuity equation has the following classical form:

$$\vec{\text{div}} \cdot \vec{J} = G(z) - R(z) \tag{7}$$

where J is the current flux, $G(z)$, and $R(z)$ are the local generation and the recombination rates respectively.

Fig. 1 Schematic structure of photoconductor detector model



The local generation rate is related to the Planck's law by the following equation:

$$G(z) = \frac{\eta \phi_s}{d} \text{ (cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}\text{)} \quad (8)$$

where d is the thickness of the semiconductors, η is the quantum efficiency.

ϕ_s is the incident flux of photons given by:

$$\phi_s = \phi_B e^{-\alpha z} \quad (9)$$

where α is the absorption coefficient which depends on illumination wavelength by the following relation [4]:

$$\alpha(\lambda) = \alpha_0 (h\nu - E_g)^{1/2} \text{ cm}^{-1} \quad (10)$$

for $h\nu > E_g$, with $\alpha_0 = (1 - 2)10^4 \text{ cm}^{-1}$

$$\alpha(\lambda) = \alpha_{01} \exp\left(\frac{h\nu - E_g}{KT}\right) \text{ cm}^{-1} \quad (11)$$

for $h\nu > E_g$, with $\alpha_{01} = 600 \text{ cm}^{-1}$

ϕ_B is the spectral photon emission of blackbody given by:

$$\phi_B = \frac{2 \cdot \pi \cdot c}{\lambda^4 \left(e^{\frac{hc}{\lambda T_1}} - 1 \right)} \text{ (photons/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \mu\text{m)} \quad (12)$$

where λ is the incident radiation wavelength (μm), T_1 is the blackbody temperature (K), C_2 is a constant equal to $C_2 = hc/k = 14388 \text{ (\mu m} \cdot \text{K)}$, h , k and C are respectively, Planck's constant, Boltzmann's constant and light velocity (cm/s).

The quantum efficiency η is given by [6]:

$$\eta = \frac{(1 - r) \cdot [1 - \exp(-\alpha t)] \tau_{\text{eff}}}{1 - r \cdot \exp(-\alpha t)} \quad (13)$$

where r is the reflection coefficient.

τ_{eff} is the effective lifetime given by:

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_s} \quad (14)$$

with $\tau = L_n^2/D_n$, and $\tau_s = Zd/\sigma_n N_i v_{\text{th}}$ [13] τ , and τ_s are the bulk and surface electron lifetime respectively.

4 Carriers transport

In the depletion region, the minority carriers (electron) and majority carriers (holes) are taken into account then the drift and diffusion current density components, the continuity equation can be written as follows:

$$\vec{J}_n = -D_n \overrightarrow{\text{grad}}(\Delta n(z)) - \Delta n(z) \mu_n \vec{E} \quad (15)$$

$$\vec{J}_p = -D_p \overrightarrow{\text{grad}}(\Delta p(z)) + \Delta p(z) \mu_p \vec{E} \quad (16)$$

$D_{p(n)}$ and $\mu_{p(n)}$ are the hole (electron) diffusion coefficient and mobility of carriers, respectively, $\Delta n(z)$, $\Delta p(z)$ are the excess carriers concentration and E is the electric field obtained by solving Poisson equation :

$$\text{div}E = -\frac{N_a e}{\epsilon} \quad (17)$$

ϵ is the semiconductor permittivity.

In the neutral region, only component of the minority carrier's diffusion is taken into account in the continuity equation, which has the following form:

$$D_n \frac{d^2 \Delta n(z)}{dz^2} = G(z) - \frac{\Delta n(z)}{\tau_n} \quad (18)$$

The general solution of this equation is given by:

$$\begin{aligned} \Delta n(z) = & B_n \exp\left[-\frac{(z - z_d)}{L_n}\right] \\ & + \frac{L_n}{2D_n} \int_{z_d}^z G(z') \left\{ \exp\left(-\frac{|z - z_d|}{L_n}\right) \right. \\ & \left. - \exp\left[-\frac{(z + z' - 2z_d)}{L_n}\right] \right\} dz' \quad (19) \end{aligned}$$

where $\Delta n/\tau_n$ is the recombination rate $R(z)$ in the neutral region and L_n is the electron diffusion length.

B_n represents the electron concentration at the depletion region border.

5 Gain and responsivity

The photoconduction phenomenon is based on the variation of electrical conductivity under photonic excitation.

Assuming a low excitation level ($\Delta p(z) \ll p_0$, and $\Delta n(z) = \Delta p(z)$), the electric conductivity variation is given by:

$$\Delta \sigma = e \mu_n \Delta n(z) + e \mu_p \Delta p(z) \quad (20)$$

The specimen conductance is given by:

$$\Delta g = \int_v \Delta \sigma \, dx dy dz \quad (21)$$

In the case of uniformity of excitation over the (XOY) plane, the specimen conductance is

$$\Delta g = \frac{Z \mu_n e}{l} \int_0^d \Delta n(z) dz \quad (22)$$

The photocurrent is:

$$I_{ph} = \Delta g \cdot V \quad (23)$$

where V is the bias voltage.

The gain is done by:

$$G = \frac{I_{ph}}{q\eta\phi_B A} \tag{24}$$

where $q\eta\phi_B A$ is the primary photocurrent [14] and $A = 1\text{ W}$ is the specimen area (Fig. 1).

The spectral response is given by:

$$R = \frac{R_0}{\sqrt{1 + (2\pi\nu\tau)^2}} \text{ (A/W)} \tag{25}$$

where R_0 is given by:

$$R_0 = \frac{I_{ph}}{P_{inc}} \text{ (A/W)} \text{ or } R_0 = \frac{V_{ph}}{P_{inc}} \text{ (V/W)} \tag{26}$$

ν is the modulation frequency and τ is the time constant (generally equals life time of minority carriers $\tau = L_n^2/D_n$).

6 Results and discussion

The p-PbS material is used in the model test. Figure 1 shows the schematic structure of model. Figure 2 illustrates the self consistent calculation procedure. The used simulation data are registered in Table 1.

6.1 Surface space charge analysis

The space charge is a direct consequence of the surface defects. It affects the detection capabilities by the recombination of free carriers.

Assuming that the surface defects have a donor character. In the absence of photonic excitation, all the surface defects are charged. The occupation probability of holes $(1 - f)$ is equal to unity and the width of depletion region reaches the maximum. After excitation, the occupation probability, and the space charge region are changed by the kinetic of carrier’s generation–recombination on surface defects.

Figures 3 and 4 show the variation of the occupation probability $(1 - f)$, and the surface depletion region as a function of wavelength of incident infrared photons for different energy level E_t associated to the surface defects. $(1 - f)$ and Z_d decrease when the E_t moves towards the middle of the gap. The recombination rate of carriers reaches its maximum value. The occupied (charged) surface defects decreases. Also a decreasing of the width of surface depletion region is observed. At high excitation energy (short wavelength), the occupation probability $(1 - f)$ is high, because of the high quantity of generated carriers. As the excitation energy decrease, the quantities of generated carriers decrease, leading to a decreasing of occupation probability of holes $(1 - f)$ by reaching the minimum value at $E_{PH} = E_g$ (the energy gap). When

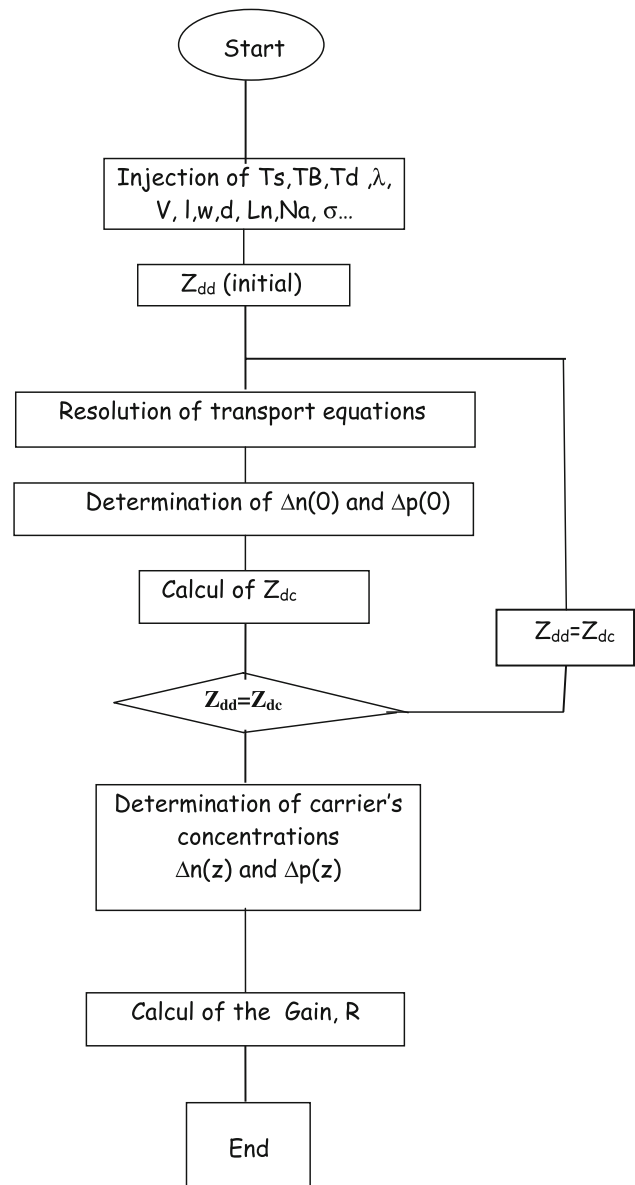


Fig. 2 Calculation procedure

excitation energy is inferior of energy band gap $E_{PH} < E_g$, there is no photo generated carriers and the $(1 - f)$ tends to reach rapidly the maximum (Fig. 3).

6.2 Quantum efficiency and carriers density

The quantum efficiency is the flux absorbed in the detectors divided by the total flux incident on its surface. In most cases of detectors modeling, the internal quantum efficiency is supposed to be equal to unity, which means that all the absorbed photon or the photo generation charges contributes to the photoconduction phenomenon. However, the generation profile is important under the surface. Hence one expects a strong dependence of quantum efficiency on

Table 1 Simulation data

Parameter	Value
Background temperature, TB (K)	298
Signal temperature, Ts (K)	800
Temperature of detector, Td (K)	298
Thickness of materials (d) (μm)	1 μm
Surface area (mm^2)	410^{-3}
Field of view ($^\circ$)	180°
Bias voltage (V)	10
Electrons mobility ($\text{Cm}^2/\text{V s}$)	600
Holes mobility ($\text{Cm}^2/\text{V s}$)	700
Bandgap energy (eV)	0.42
Doping concentration (Cm^{-3})	10^{16}
Diffusion length (μm)	500
Modulation frequency, ν (Hertz)	780
Capture cross section (Cm^2)	10^{-18}

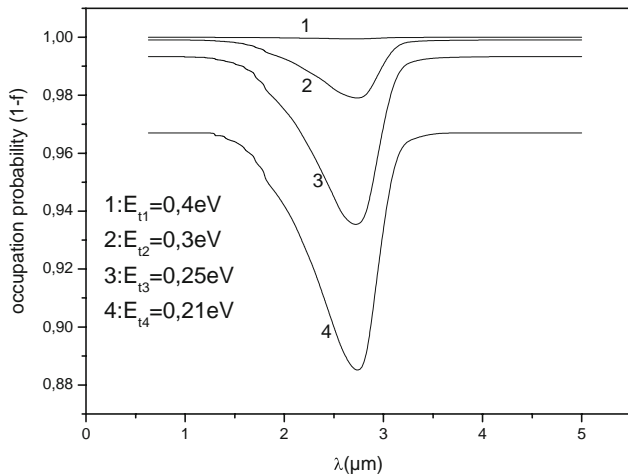


Fig. 3 Variation of occupation probability of defect ($1 - f$) as a function of λ with different surface defects energy level E_t

surface defects. Figures 5 and 6 show the variation of the quantum efficiency and photo generated carriers density as function of wavelength of incident infrared photons for different surface defects density N_t . It appears clearly that the surface defects density affects greatly the photoconduction phenomenon.

6.3 Gain of photoconductivity

The photoconductive gain is defined as the ratio of carrier lifetime to carrier transit time, or the ratio of photocurrent to the primary photocurrent [14]. The influence of surface defects density (N_t) on the gain photoconductivity is shown in Fig. 7.

On the other hand in the lead salts materials, the typical photoconductive gain is found to be on the order of 0.5–1. However, for only PbS, the gain can be larger because of

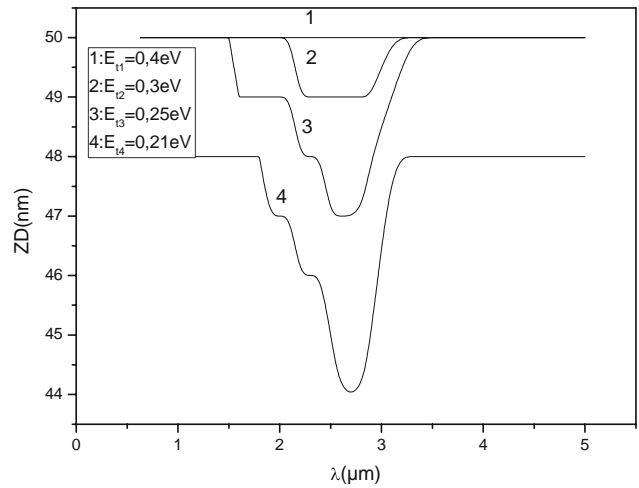


Fig. 4 Variation of depletion region width Z_d as a function of λ with different surface defects energy level E_t

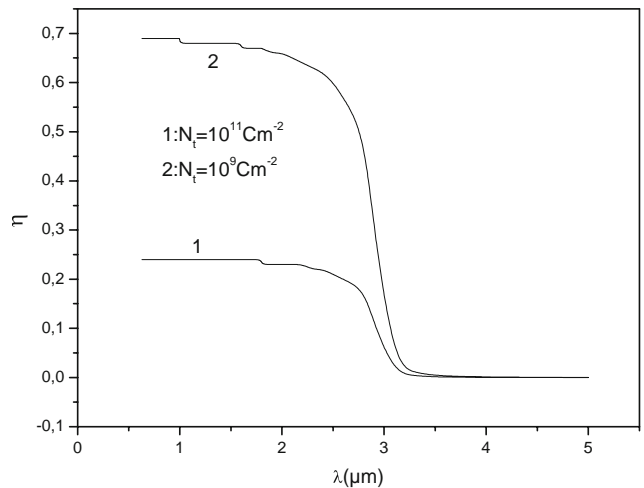


Fig. 5 Influence of surface traps density N_t on quantum efficiency η

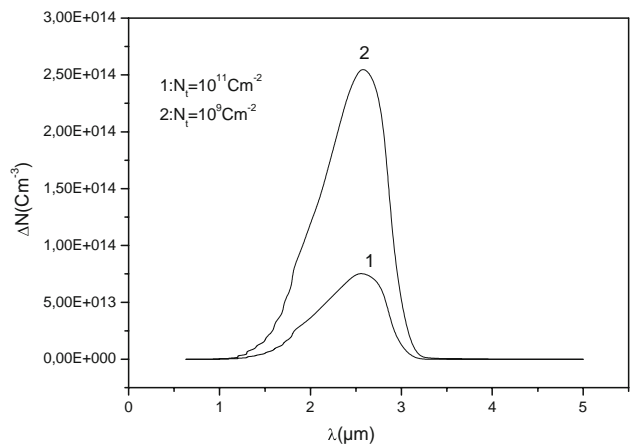


Fig. 6 Variation of the photo carrier's density ΔN as a function of λ with different N_t

the polycrystalline structure [4]. This reality is optimized by the present model; the gain is dependent on surface treatments (Fig. 7).

6.4 Responsivity

The responsivity is defined as the ratio of photocurrent to the total radiation power. Their variation follows the gain behavior, and one expects a strong dependence up on the surface parameters.

Figures 8 and 9 show the influence of the surface defects density (N_t) and the capture cross-section σ on the responsivity. The responsivity increases with decreasing above of N_t and σ , ($\tau_S = Zd/\sigma_p N_t v_{th}$ [13]).

Figure 10 shows a comparison between the used model and experimental data [15]. The adjustment parameters are $L_n = 500 \mu\text{m}$, $N_a = 10^{16} \text{cm}^{-3}$, $l = 2.5 \text{cm}$, $W = 0.7 \text{cm}$, $E_t = 0.39 \text{eV}$, $\sigma = 10^{-18} \text{cm}^2$, $N_t = 10^{11} \text{cm}^{-2}$.

The responsivity value deduced by the present model is comparable to real infrared photo detectors based on PbS materials (0.5–4 A/W or $\sim 10^6 \text{V/W}$) [3, 4, 12], which is obtained with the values of simulating parameters such as L_n , N_a , σ comparable with those published in the literature [4, 6, 16, 17].

7 Conclusion

A model to describe the photoconduction phenomenon in semiconductors has been developed and discussed. This model lead to the analysis of the surface behavior under photonic excitation and to explore the influence of surface parameters (E_t , N_t , σ) on photoconductive gain and response. The numerical parameters calculated by this

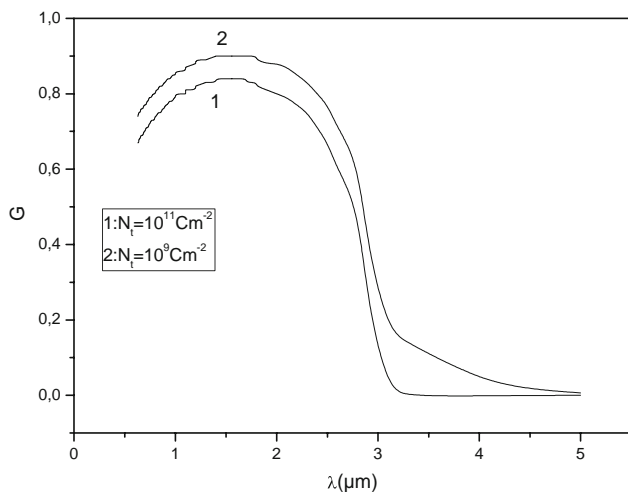


Fig. 7 Influence of surface traps density N_t on the photoconduction gain G

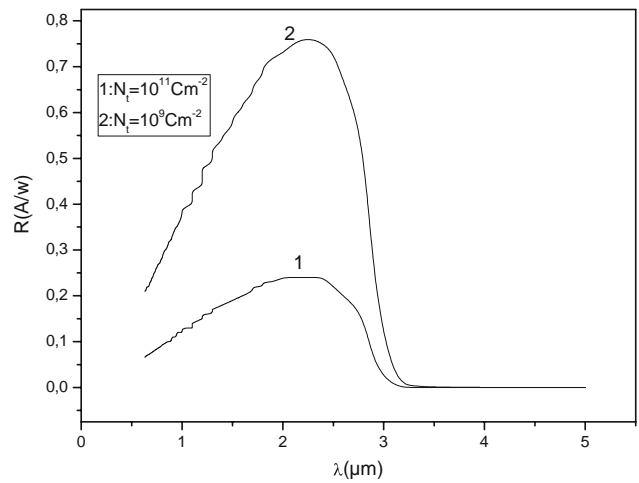


Fig. 8 Variation of responsivity R as a function of λ for different N_t

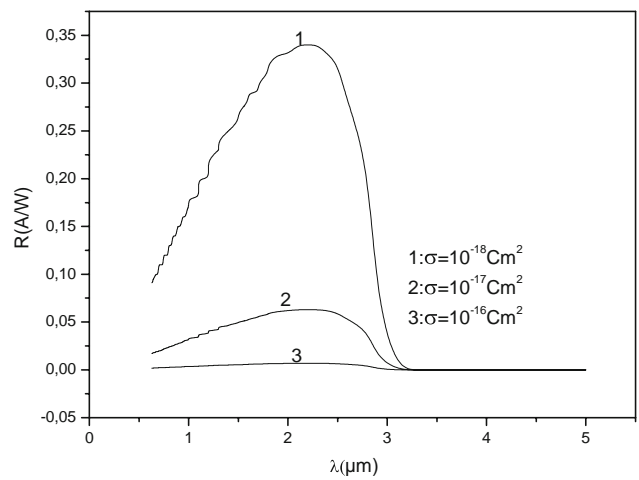


Fig. 9 Influence of capture cross section σ on the responsivity R (A/W)

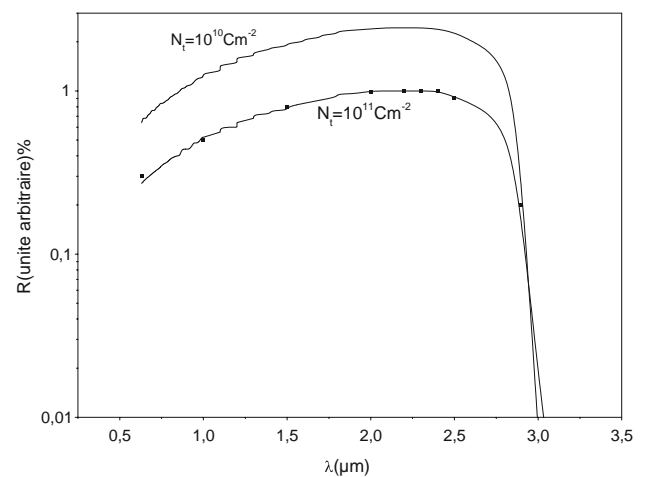


Fig. 10 Comparison of theoretical model with experimental data [14]

model are in good agreement with the published ones in the literature. In the future work, we attempt to calculate the other detectors figures of merit such as, the noise and detectivity, as well as, to apply this model for different materials.

References

1. W. Smith, Effect of light on selenium during the passage of an electric current. Selected papers on *Photoconductivity*, vol. MS 56 (SPIE Optical Engineering Press) p. 3. Reprinted with permission from *Nature* **7**(173), 303 (1873)
2. S. Heini, *Electrodéposition of PbS, PbSe, and PbTe thin films* (VTT Publication 423, 2000)
3. S. Achour, *Phil. Mag. B* **61**.3.347 (1990)
4. E. Dereniak, G.D. Boreman, *Infrared Detector and Systems* (Wiley, 1996)
5. V. Gopol, Surface recombination in photoconductors. *Infrared Phys.* **25**, 615–618 (1985)
6. A. Rogalski, *Infrared Photon Detectors* (SPIE Press, 1995)
7. A. Rogalski, B.J. Thompson, Selected Papers on *Semiconductor Infrared Detectors*, vol. MS 66 (SPIE Optical Engineering Press, 1992)
8. E. Rosencher, B. Vinter, *Optoelectronique* (Masson, 1998)
9. D.B. Wittry, D.F. Kyser, Measurement of diffusion lengths in direct-gap semiconductors with electron beam excitation. *J. Appl. Phys.* **38**, 375 (1967)
10. A. Djemel, R.J. Taronto, J. Castnaing, Y. Marfaing, A. Nouri, Study of electronic surface of GaAs in cathodoluminescence experiments. *Phys. Stat. Sol. (a)* **168**, 425 (1998)
11. A. Djemel, A. Nouri, S. Kouissa, R.-J. Tarento, Cathodoluminescence calculation of n-GaAs: surface analysis and comparison. *Phys. Stat. Sol. (a)* **191**(1), 223–229 (2002)
12. A. Djemel, A. Nouri, S. Kouissa, R.-J. Tarento, Characterisation of n-GaAs by cathodoluminescence: quantitative study and comparison. *Current Issues Multidiscip. Microscopy Res. Educ.* 65–71 (2004)
13. A.S. Grove, *Physics and Technology of Semiconductors Devices* (Wiley, 1967)
14. S.M. Sze, *Physics of Semiconductors Devices* (Wiley, New York, 1969)
15. J.N. Humphrey, Optimum utilization of lead sulphide infrared detectors under diverse operating conditions. *Appl. Opt.* **4**(6), 665–675 (1965)
16. W. Zissis, *The infrared Handbook* (Edition IR-Electro-Optics, 1993)
17. T.H. Johnson, Lead salt detectors and arrays PbS and PbSe. Selected papers on *Semiconductor Infrared Detectors*, vol. MS 66 (SPIE Optical Engineering Press, 1992) pp. 296–321. Reprinted with permission from *Infrared Detectors Proc. SPIE*, vol. 443 (1884) pp. 60–94



Proceedings of the JMSM 2008 Conference

Temperature dependence of luminescent centre in cathodoluminescence

A. Djemel^{a,*}, S. Kouissa^a, R.J. Tarento^b

^aLaboratoire de Physique –Chimie des Semiconducteurs Université Mentouri Constantine Algérie

^bLaboratoire de Physique des Solides Associé au CNRS Batiment 510 ,Centre Universitaire , 91405 Orsay Cédex France

Received 1 January 2009; received in revised form 31 July 2009; accepted 31 August 2009

Abstract

Cathodoluminescence (CL) as other luminescence phenomena depends strongly on temperature. The effect of temperature on both energy position of CL and its intensity should be considered in experiment analysis. Previous works [1] assume that the radiative recombination is provided only by the direct recombination of excess carriers between the conduction band and the valence band and at room temperature .A calculation model is developed in order to study the influence of temperature on the energy position and the intensity of CL. This model takes into account the electron beam effect and the dependence of optical and electrical material parameters with temperature .These parameters are energy gap, absorption coefficient, diffusion coefficient, diffusion length and intrinsic carriers density. The recombination process depends on temperature, and it may be direct or by the intermediate of recombination centres (traps). In the present paper, the influence of temperature on energy position and CL intensity is examined. A comparison between the numerical results of the model and experimental data for n-GaAs given by the literature is established.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved

PACS : 73.20.At ; 78.60.Hk ; S7.12

Keywords: Defects; Temperature ; cathodoluminescence

1. Introduction

Characterization of electrically active defect in semiconductor is quite important for device application. Defects and complex defects introduce the energy levels in the gap. Complex defects are formed between the defects impurities (doping, already present in the starting material) and the created intrinsic defects (vacancy, interstitial and substitution position, anti-site). Defects complex involve nearest -and second-neighbor point-defect pairs. These later depend, in general, on the grown methods, the doping and post-treatments (annealing, hydrogenation, and implantation) .Defects can be radiative or nonradiative. The measurements using different experimental techniques such as Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS) [2], Cathodoluminescence (CL) [3] and Photoluminescence

* Amor Djemel. Tel.: + 213 31 81 88 72; fax: + 213 31 81 88 72.
E-mail address: djemelamor@yahoo.fr.

(PL) [4, 5] allow to obtain a quantitative spectroscopy of the energy levels associated with defects. In GaAs, much energy levels associated with defects are determined and vary between $E_c-0.215$ and $E_c-0.825$ and between $E_v+0.69$ and $E_v+0.886$ with capture cross section σ of 10^{-12} and 10^{-16} cm^2 [2,6].

The cathodoluminescence mode of the Scanning Electron Microscopy (SEM) and the photoluminescence are frequently used to study the radiative complex defects, particularly, which are formed by heavily doped materials and having the energy levels near to the gap middle[2-5].

Recently, some experimental data of temperature dependence of energy position and intensity of cathodoluminescence (I_{CL}) have been published for n-type GaAs [3]. It has been shown that the luminescence bands, noted C Band and D Band in n-type GaAs:Si, are related to two possible kinds of gallium vacancy-related complex, $(\text{Si}_{\text{Ga}} \text{V}_{\text{Ga}} \text{Si}_{\text{Ga}})$ and $(\text{Si}_{\text{Ga}} \text{V}_{\text{Ga}})$. The luminescence band C and D have an energy position of 0.95 eV and 1.14 eV below the conduction band respectively. These are localized at 0.5eV and 0.3eV above the valence band respectively. Their excited states are shallow levels localized at ΔE (22meV) below the conduction band. Equally, Dierre et al [7] have studied the effect of electron beam irradiation on ZnO and GaN by using the cathodoluminescence. It has been found that the variations of CL intensity depends not only on the specimen and the electron beam conditions but also on the nature of luminescence centres and the chemical nature of material surface.

It should be noted that there is only a qualitative description to explain the influence of material parameters on energy position and CL intensity. Concerning the entire CL intensity (bandedge emission), there are some correlations between the CL intensity and the surface properties. These are explained by the introduction of the concept of “dead layer” (i.e. a surface zone with nonradiative recombination). These are used for fitting the CL measurements at room temperature with the Wittry-Kyser theory [8-9]. The temperature dependence of entire CL intensity has been developed by Jones et al [10]. However, a large discrepancy exists between the theoretical calculation and the experimental data.

Recently, a new theoretical study of the CL signal is suggested [1]. In this latter model, the electronic surface properties that are the charge sign and the charge density at the surface have been taken into account. The consequence of electronic surface states E_t in the gap associated with surface defects (density N_t) consists in the existence of a depletion region that is linked to a barrier height between the free semiconductor surface and the bulk crystal. When carriers are created at the surface by electron beam irradiation, the electric field (E) within the space region drifts both electrons and holes but in the opposite directions. The recombination of the carriers moved to the surface on defect states changes the surface charge density which results in a change of the space charge layer. This change induces a redistribution of the carrier concentration which governs the CL intensity. The recombination is treated using the Shockley-Read-Hall theory. The depletion region depends on the injection conditions (primary intensity I_p , energy of electron beam E_0). This model treats the bandedge emission at room temperature. The CL intensity is assumed to be proportional of the excess carriers $\Delta p(z)$ generated by the electron beam excitation. To obtain $\Delta p(z)$ and the barrier height E_b , the continuity equations of both majority and minority carriers are solved in the neutral and depletion regions in a self-consistent way. The influence of surface parameters (N_t , E_t) and bulk parameters (diffusion length (L), doping (N_a), absorption coefficient (α)) on the CL signal for p-GaAs have been studied previously [1,11,]. For n-GaAs, a comparison between the numerical results of the model and experimental data, given by the literature [12-13], is considered. It is necessary to note that the connection between the movement of the energy levels E_t and the surface recombination V_s , has been established [12-13].

The present paper re-examine the considered model [1] with following improvement:

- the temperature effect induced by primary electron beam
- the dependence temperature of parameters material
- it is supposed that the recombination centre induce a radiative transition. Since, the energy levels associated with complex defects are near to the gap middle, and it is admitted that the surface and the volume defects responsible of the cathodoluminescence are the same.

Using this model, an improvement in the fitting of experimental data is shown. The numerical results of this model and a comparison with experimental data in the n-GaAs [3], given by the literature, are presented.

2. Theoretical Study

Two main reasons make that the CL intensity depends of temperature in the Scanning Electron Microscope (SEM).

First, the heat induced by electron beam, in this case, the rise of temperature under cathodic bombardment has been studied and the relationship used for this purpose is given by [14]:

$$\Delta T = 0.81 \frac{I_p V_0 C_0}{C_T d_0 \sqrt{\pi}} \quad (1)$$

d_0 is the beam radius, C_T is the thermal conductivity, and I_p , V_0 , are the beam current intensity, the electron beam voltage respectively. C_0 is a correction factor depending on the ratio of the beam penetration depth to the beam diameter.

Second, the temperature change affects the band structure. So all physical parameters controlling the optical and electrical phenomena (emission, absorption, gap, mobility of carriers, diffusion, intrinsic concentration, Fermi level...) are affected.

The CL intensity is the result of radiative recombination of excess minority carriers $\Delta p(z)$ for n-type semiconductor. The excess minority carriers $\Delta p(z)$ are created by cathodic excitation in the neutral region. It supposes a proportional dependence between the CL intensity (I_{CL}), the excess carrier $\Delta p(z)$ and the radiative recombination efficiency ($\eta(T)$). $\eta(T)$, defined as the ratio of the radiative recombination rate R_r ($\Delta p(z)/\tau_r$) to the total recombination rate $R(\Delta p(z)/\tau)$, depends strongly on temperature.

The CL intensity (I_{CL}) could be written as follow [15]:

$$I_{CL} \propto \int_{z_d}^{\infty} \frac{\Delta p(z)}{\tau_p} \exp(-\alpha_b z) \eta(T) dz \quad (2)$$

τ_p is the life time of minority carriers.

The efficiency of radiative recombination $\eta(T)$ is written as [15]:

$$\eta(T) = \frac{\tau_{nr}}{\tau_{nr} + \tau_r} \quad (3)$$

τ_{nr} and τ_r are the life time of nonradiative and radiative recombination respectively .

α_b is the absorption coefficient written for the direct gap material, as [16]:

$$\alpha_b = \alpha_0 (h\nu(T) - E_g(T))^{1/2} \quad (4)$$

$E_g(T)$ is the energy gap.

In this expression E_g and $h\nu$ are in eV, α_b is in cm^{-1} , and $\alpha_0 = 2 \cdot 10^4$.

The $E_g(T)$ is expressed as [17]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{bT^2}{T + \theta} \quad (5)$$

$E_g(0)$ is the energy gap at 0K, and b , θ are constants. For GaAs material, $E_g(0) = 1.519$ eV, $b = 5.405 \cdot 10^{-4}$ eV/K, $\theta = 204$ K.

In the case where the absorption is due to the defect, having a capture cross section σ and a density N_t , α_b is given by [18]:

$$\alpha_b = \sigma N_t \quad (6)$$

The excess carrier concentration $\Delta p(z)$ is determined by solving :

-the continuity equations of both majority and minority carriers in the depletion region.

$$-\frac{d^2 \Delta n(z)}{dz^2} + 2\alpha(z - z_d) \frac{d\Delta n(z)}{dz} + 2\alpha \Delta n(z) = \frac{G(z)}{D_n} \quad (7)$$

$$-\frac{d^2 \Delta p(z)}{dz^2} - 2\alpha(z - z_d) \frac{d\Delta p(z)}{dz} - 2\alpha \Delta p(z) = \frac{G(z)}{D_p} \quad (8)$$

-the continuity equation of minority carriers in the neutral region:

$$D_p \frac{d^2 \Delta p(z)}{dz^2} = G(z) - \frac{\Delta p(z)}{\tau_p} \quad (9)$$

$G(z)$ is the generation rate approximated by a modified Gaussian [19]. $D_{p(n)}$, $\tau_{p(n)}$ are the diffusion coefficient and the life time of minority (majority) carriers respectively, and are expressed as :

$$\frac{D_p(T)}{\mu_p} = \frac{kT}{e} \quad (10)$$

$$L_p(T) = \sqrt{D_p \cdot \tau_p} \quad (11)$$

$$\alpha = N_d e^2 / 2\epsilon kT \quad (12)$$

ϵ is the electrical permittivity

Assuming that Q is the absolute charge at the surface, it can be written as:

$$Q = N_d Z_d e = N_i e f \quad (13)$$

Z_d is the depletion region width which depends on temperature by means of N_d the concentration of ionized donors N_d and f is the occupation probability of the energy level $E_t(T)$ and is given by [20]:

$$f = \frac{\Delta n(0) + n_0 + n_i \exp((E_i - E_t(T))/kT)}{\Delta n(0) + n_0 + \Delta p(0) + p_0 + 2n_i \cosh((E_t(T) - E_i)/kT)} \quad (14)$$

$\Delta n(0)$ and $\Delta p(0)$ are the electron and hole excess carrier concentration at the surface respectively and n_i is the intrinsic carrier concentration. The energy level $E_t(T)$ associated with the recombination center is given by:

$$E_t(T) = E_g(T) - hv(T) - \Delta E \quad (15)$$

$hv(T)$ is the energy position of the luminescence band below the conduction band. ΔE is the energy position of the excited states of the luminescence band C and D below the band conduction[3].

The temperature dependence of $hv(T)$ is calculated from experimental data in [3] and is given by:

$$hv(T) = 1.12 + 2110^{-4} T \quad \text{for C band} \quad (16)$$

$$hv(T) = 0.93 + 2.710^{-4} T \quad \text{for D band} \quad (17)$$

The electron and hole concentration at the surface n_0 and p_0 respectively are given by:

$$n_0 = N_d \exp(-E_b / kT) \quad (18)$$

$$p_0 = \frac{n_i^2}{N_d} \exp(E_b / kT) \quad (19)$$

E_b is the barrier height and is written as:

$$E_b = e^2 N_d Z_d^2 / 2\epsilon \quad (20)$$

Hence, $\Delta p(z)$ is given by

$$\Delta p(z) = B_p \exp\left[-\frac{(z-z_d)}{L_p}\right] + \frac{L_p}{2D_p} \int_{z_d}^z G(z') \left\{ \exp\left(-\frac{|z-z_d|}{L_p}\right) - \exp\left[-\frac{(z+z'-2z_d)}{L_p}\right] \right\} dz' \quad (21)$$

$B_p = \Delta p(z = z_d)$ is a constant and it represents the excess carriers at the limit between neutral region and depleted region ($Z=Z_d$). It is determined by the limits conditions [1], which depends on the injection conditions such as primary intensity (I_p) and energy of the electron beam (E_0).

Finally, the CL intensity depends on intrinsic parameters of semiconductor (gag E_g , intrinsic concentration, Fermi level....), on parameters of excess carriers (diffusion length L_p , life time τ_p) and on parameters of the recombination center ($E_t(T)$, N_t , $\eta(T)$, σ).

3. Results and discussion

The heat induced by electron beam has shown a linear dependence between the rise of temperature $\Delta(T)$ under electron bombardment and the excitation levels (Eq:1). For typical condition of $I_p = 10^{-8}$ A, $E_0 = 40$ KeV and d_0 the beam radius equal at 0.1 μ m, the temperature rise $\Delta(T)$ is about 20K. The variation of CL Intensity, which depends of the injection conditions (I_p , E_0), is important if the temperature is less than 200K (Fig 1) and especially at lower temperature. In the temperature range, the rise temperature $\Delta(T)$ should not be neglected.

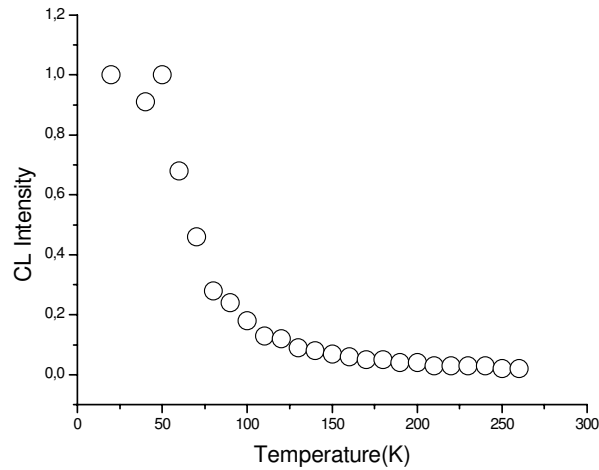


Fig 1: CL Intensity versus temperature in GaAs:Si (Numerical results, $I_p=10^{-10}$ A, $E_0=10$ KeV, $E_t=0.3$ eV)

The aim of the comparison between theoretical results and experimental data, is not only to investigate the validity of the theoretical studies but also to estimate some quantitative parameters of excess carriers and of the recombination centre.

The comparison between the numerical results of the model and the Lei and Leipner [3] experimental data of luminescence band (C band ($E_t=0.3$ eV) and (D band ($E_t=0.5$ eV)) are shown in Fig 2 and Fig 3 respectively.

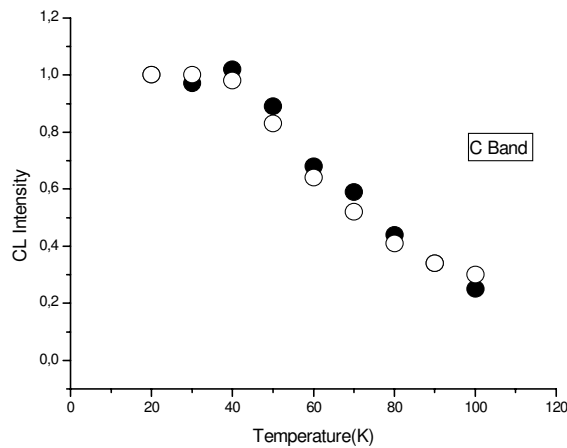


Fig 2: CL Intensity versus temperature for C band in GaAs:Si [3] Numerical results (●) Experimental data (○) ($E_t=0.3$ eV)

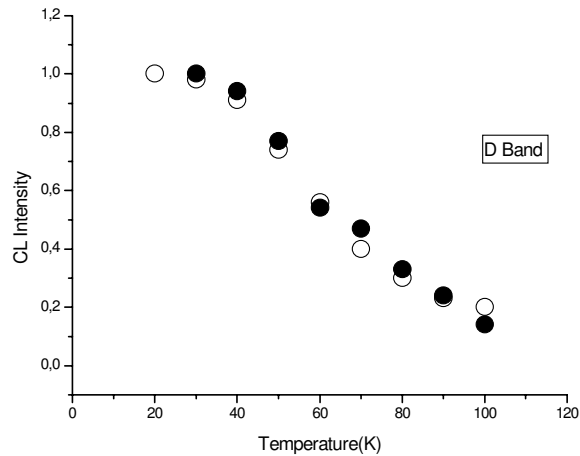


Fig 3: CL Intensity versus temperature for D band in GaAs:Si [3] Numerical results (●) Experimental data (○) ($E_i=0.5\text{eV}$)

In the curves of numerical results, Some parameters used by Lei and Leipner [3] and Saunay et al [21] ($E_0=20\text{keV}$, $N_d=1.5 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$, $\Delta E=22\text{meV}$) are introduced in the present model .

It is clear that there is a good agreement between the numerical results and experimental data. The good agreement is obtained with an electron beam radius $d=0.5\mu\text{m}$, a capture cross section σ and a efficiency of radiative recombination $\eta(T)$ both depending of recombination centre .

$\eta(T)$ is given by:

$$\eta(T) = 1 + C \exp(-AT) \quad (22)$$

C and A are constant.

Also for C band ($E_i=0.3\text{eV}$), $C_C=160$ and $A_C=0.13$ and $\sigma_C = 10^{-14} \text{cm}^2$, and for D band ($E_i=0.5\text{eV}$), $C_D=204$ and $A_D=0.14$ and $\sigma_D = 10^{-16} \text{cm}^2$.

It appears that the difference between the C band and the D band is due to the parameter of radiative recombination centre.

It should be mentioned that, the previous equation $\eta(T)$ describes the physical processes of the carriers recombination.

4. Conclusion

A model for simulating temperature dependence of cathodoluminescence in semiconductors has been developed and discussed. The reformulation of the CL intensity (I_{CL}) using the efficiency of radiative recombination gives the best fitting with experimental data. Moreover, the suggested model allows the exploration of the CL at lower temperature and the estimation of some quantitative parameters on the recombination centre.

References

- [1] A. Djemel, R.J. Tarento, J. Castaing, Y. Marfaing, A. Nouiri, Physica. Status. Sol. (a) 165 (1998) 425
- [2] G.M. Martin, P. Secordel, C. Vender J. Appl. Phys. 53 (1982) 8706
- [3] H. Lei, H.S. Leipner, V. Bondarenko, J. Schreiber, J. Phys.: Condens. Matter 15 (2003) 1
- [4] T. Saunay, C.P. Palsule, M. Holtz, S. Gangopadhyay, S. Massie, Phys. Rev. B53 (1996) 1900
- [5] E.W. Williams, Phys. Rev. 168 (1968) 922
- [6] A. Le Bloa, D.T. Quan, Z. Guennouni, P.N. Favenec, J. Phys. III 4 (1994) 997

- [7] B. Dierre, X.L. Yuan, Y.Z. Zao, M. Yokoyama, T. Sekiguchi, J. Mater. Sci. Mater. Electron 19 (2008) S307
- [8] D.B. Wittry, D.F. Kyser, J. Appl. Phys. 38 (1967) 375
- [9] W. Hergert, P. Reck, L. Pasemann, J. Schreiber, Phys. Stat. Sol. (a) 101 (1987) 611
- [10] G.A.C. Jones, B.R. Nag, A. Gopinath, Scanning Electron Microscop. (Part II) Proceeding of the Workshop on Electron Specimen Interaction: Theory for SEM (1973)
- [11] A. Djemel, A. Nouiri, R.J. Tarento, J. Condens. Matter 12 (2000) 10343
- [12] A. Djemel, A. Nouiri, S. Kouissa, R.J. Tarento, Phys. Stat. Sol. (a) 191 (2002) 223
- [13] A. Djemel, A. Nouiri, S. Kouissa, R.J. Tarento, Science; Technology and Education of Microscopy: an Overview Formatex Spain, (2004) 65
- [14] J. Vine, P.A. Einstein, Proc. IEEE 111 (1964) 921
- [15] B. Yacobi, D.B. Holt, J. Appl. Phys. 59 (1986) R1-R24
- [16] B. Yacobi, D.B. Holt, Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids, Plenum Press (1990)
- [17] Y.P. Varshi, Physica 34 (1967) 148
- [18] A. Rogalski, Infrared Photon Detectors, SPIE Press (1995)
- [19] C.J. Wu, D.B. Wittry, J. Appl. Phys. 49 (1978) 2827
- [20] R.J. Tarento, Y. Marfaing, J. Appl. Phys. 71 (1992) 4997
- [21] T. Saunay, C.P. Palsule, M. Holtz, S. Gangopadhyay, Phys. Rev. B53 (1996) 1900

Characterisation of n-GaAs by Cathodoluminescence: Quantitative study and Comparison

A. Djemel^{*1}, A. Nouiri¹, S. Kouissa¹ and R-J. Tarento¹

¹ LPCS Laboratory, department of Physics, Univ. Constantine, 25000 Algeria

² Univ. Paris-sud, Bt 510, 91405 Orsay, Paris, France

The cathodoluminescence (CL) and the electron beam induced current (EBIC) techniques offer equally the possibility to determine reliable quantitative information on relevant local electronic and optical material parameters such as diffusion length, absorption coefficient and recombination behaviour at defects such as dislocations, free surface, The quantitative determination of material parameters requires an accurate simulation of the CL signal as a function of electron beam parameters (i.e. Intensity I_p , Energy E_0). In this model, the free surface of semiconductor is described by a defect density N_t which is induced by a localised electron states in the gap noted by E_t . Now the surface is generally charged and induces a band bending in the neighbourhood. Hence, a potential barrier (E_b) is formed across a space-charge region (Z_d). The electric field E in Z_d causes the carriers to drift-toward the surface and enhances their recombination. This latter is treated using the Shockley-Read-Hall theory. The influence of surface parameters (N_t , E_t) and bulk parameters on CL signal for p-GaAs have been studied. The present article deals with the n-GaAs case, particularly the comparison between the numerical results of the model and experimental data obtained in the literature. A relationship between the movement of energy level E_t considered in this model and the surface recombination velocity S is established.

Keywords Cathodoluminescence, modelisation, surface defects, GaAs

1. Introduction

Some experimental data of cathodoluminescence intensity (CL) has been obtained for GaAs [1] but the author did not determine any material parameters. There is only a qualitative description to explain the influence of surface treatments on CL intensity. On the other hand, there are some correlations between the CL intensity and the surface properties, explained by introduction of the concept of "dead layer" (i.e. a surface zone with no radiative recombination), which are used to fit the CL measurements with the Wittry-Kyser theory [2,3]. Recently, a new theoretical study of the CL signal is proposed [4]. In this model, the free surface of semiconductor is described by a defect density N_t which induces by a localised electron states in the gap noted by E_t . Now the surface is generally charged and it induces a band bending in the neighbourhood. Hence, a potential barrier (E_b) is formed across a space-charge region (Z_d). The electric field E in Z_d causes the carriers to drift-toward the surface and enhances their recombination. This latter is treated using the Shockley-Read-Hall theory.

The influence of surface and bulk parameters on CL signal for p-GaAs have been studied [5-8]. In this paper, the influence of surface thickness Z_d , the energy level E_t associated to surface defects, and the absorption coefficient α_b on the CL curves is presented. The three cases of surface, cleavage, chemical polishing, and mechanical polishing are studied. The fitting of experimental data is made using the three material parameters, Z_d , E_t , and α_b .

2. Theoretical fundamentals

The theory assumes n-type GaAs doped with donors concentration N_d ; the density of surface defects (N_t) has only one energy level located at E_t below the intrinsic Fermi (E_i). The surface recombination is treated in the Shockley-Read-Hall mechanism for non-equilibrium conditions.

* Corresponding author: e-mail: amor.djemel@caramail.com

2.1 Surface recombination

Assuming that Q is the absolute charge of the surface [9], then

$$Q = N_a Z_d e = N_t f e \quad \Longrightarrow \quad Z_d = \frac{N_t}{N_d} f \quad (1)$$

The depletion region width Z_d is increased linearly with N_t and depends on E_t by means of f . The occupation probability of the donor energy level f is given by [10]:

$$f = \frac{\Delta n(0) + n_0 + n_i \exp\left(\frac{E_i - E_t}{KT}\right)}{\Delta n(0) + n_0 + \Delta p(0) + p_0 + 2n_i \cdot \cosh\left(\frac{E_t - E_i}{KT}\right)} \quad (2)$$

Where $\Delta n(0)$ and $\Delta p(0)$ are the electron and hole excess carrier concentrations at the surface, respectively, and n_i is the intrinsic carrier concentration.

The electron (hole) concentration at the surface $n_0(p_0)$ is given by:

$$p_0 = \frac{n_i^2}{N_d} \exp\left(\frac{E_b}{KT}\right) \quad n_0 = N_d \cdot \exp\left(-\frac{E_b}{KT}\right) \quad (3)$$

Where E_b is the barrier height, which is given by:

$$E_b = \frac{e \cdot N_d \cdot Z_d^2}{2 \cdot \epsilon \cdot KT} \quad (4)$$

The barrier height depends on N_t and E_t by means of Z_d .

The recombination $U(0)$ at the surface ($z=0$) is described by the Shockley-Read-Hall theory:

$$U(0) = \frac{C \cdot N_t [\Delta n(0) \cdot \Delta p(0) + p_0 \cdot \Delta n(0) + n_0 \cdot \Delta p(0)]}{n_t + n_0 + \Delta n(0) + p_t + p_0 + \Delta p(0)} \quad (5)$$

Where $C = \sigma V_{th}$ is the capture coefficient of electrons and holes, σ is the capture cross section and V_{th} is the thermal velocity.

n_t , and p_t , are given by:

$$n_t = N_c \cdot \exp\left[-\frac{(E_c - E_t)}{kT}\right] \quad (6)$$

$$p_t = N_v \cdot \exp\left[-\frac{(E_t - E_v)}{kT}\right] \quad (7)$$

While the previous models, the surface recombination velocity s is given from the condition :

$$D_p \left. \frac{\partial \Delta p(z)}{\partial z} \right|_{z=0} = s \cdot \Delta p(0) \quad (8)$$

In the present model, the recombination rate $U(0)$ at the surface ($z=0$) is defined by Eq.5 which represents the carrier flux at the surface and can be written as ;

$$J_p(0) = -U_0 \quad (9)$$

In the depletion region, the carrier flux J has both the diffusion and drift component, and it is given by :

$$\vec{J}_n = -D_n \cdot \vec{grad}(\Delta n) - \Delta n \cdot \mu_n \cdot \vec{E} \quad (10.a)$$

$$\vec{J}_p = -D_p \cdot \vec{grad}(\Delta p) + \Delta p \cdot \mu_p \cdot \vec{E} \quad (10.b)$$

$D_p(n)$ and $\mu_p(n)$ are the hole (electron) diffusion coefficient and mobility of carriers respectively. E is the electrical field in the depletion region. Assuming a n-doped semiconductor (N_d) and a fully depleted zone, $E(z$ -dependence) is :

$$E(z) = \frac{N_d \cdot e(z - z_d)}{\epsilon} \quad (11)$$

Z_d is the depletion region thickness.

Using the equations Eq.9, and Eq.10.b, we can write the following condition:

$$D_p \left. \frac{\partial \Delta p(z)}{\partial z} \right|_{z=0} = U(0) + \Delta p(0) \mu_p E(0) \quad (12)$$

The connection between s and E have been obtained by doing equality between the Eq.8 and Eq.12 and using Eq.5 :

$$s = \left[\frac{1}{\Delta_p(0)\tau} \left(\frac{\Delta n(0) \cdot \Delta p(0) + p_0 \Delta n(0) + n_0 \Delta p(0)}{n_i + n_0 + \Delta n(0) + p_i + p_0 + \Delta p(0)} \right) + \mu_p E(0) \right] \quad (13)$$

The difference between this relationship(Eq.13) and that established by other authors[9] is in second term which represents (in our case) the effect of electric field of the depletion region.

2.2 CL signal

In the neutral region, the carrier transport is reduced to the diffusion processes. For low injection, the electrons (majority carrier) maintain the local charge neutrality.

The excess carrier concentration $\Delta p(z)$ is determined from the differential equation :

Hence, $\Delta p(z)$ is given by:

$$D_p \frac{d^2 \Delta p(z)}{dz^2} = G(z) - \frac{\Delta p(z)}{\tau_p} \quad (14)$$

$$\Delta p(z) = B_p \exp\left[-\frac{(z-z_d)}{L_p}\right] + \frac{L_p}{2D_p} \int_{z_d}^z G(z') \left\{ \exp\left(-\frac{|z-z_d|}{L_p}\right) - \exp\left[-\frac{(z+z'-2z_d)}{L_p}\right] \right\} dz' \quad (15)$$

The particular boundary conditions [4] allow us to determine B_p (the excess carrier concentration at the surface $\Delta p(0)$).

The CL emission intensity is calculated from the excess minority carrier concentration in the neutral region. Photons are generated within GaAs when the excess carriers recombine radiatively. Hence, the CL intensity (I_{cl}) is given by:

$$I_{CL} \propto \int_{z_d}^{\infty} \frac{\Delta p(z)}{\tau_p} \cdot \exp(-\alpha_b z) dz \quad (16)$$

With α_b is the absorption coefficient of the material .

3. Results and discussion

The theoretical curves of CL signal as a function of E_0 with the influence of each material parameters, Z_d , E_t , and α_b are presented in figures 1, 2, and 3. Fig.1 shows that the CL signal decreases when the depletion region thickness Z_d increases. The depletion region is an area which is responsible to the non-radiative recombination. Fig.2 shows the influence of the energy level E_t on CL signal. The CL signal decreases when the energy level moves to middle of the band gap. The surface recombination increases.

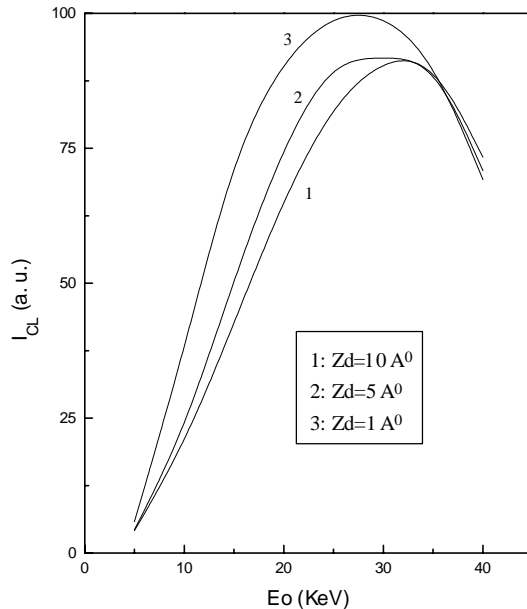


Fig. 1 Variation of CL signal as a function of E_0 for different Z_d

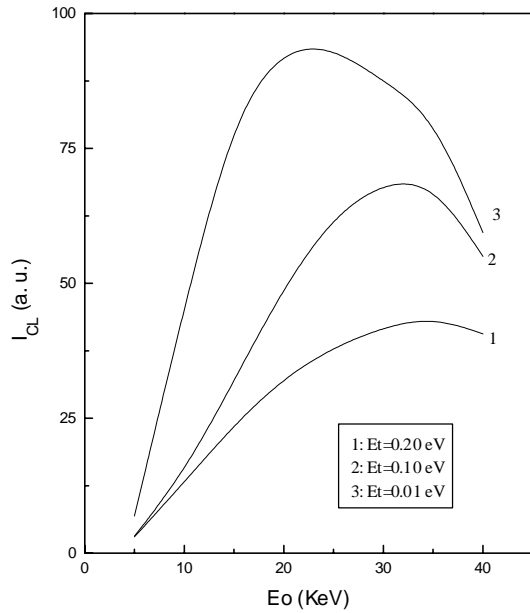


Fig. 2 Variation of CL signal as a function of E_0 for different energy level E_t

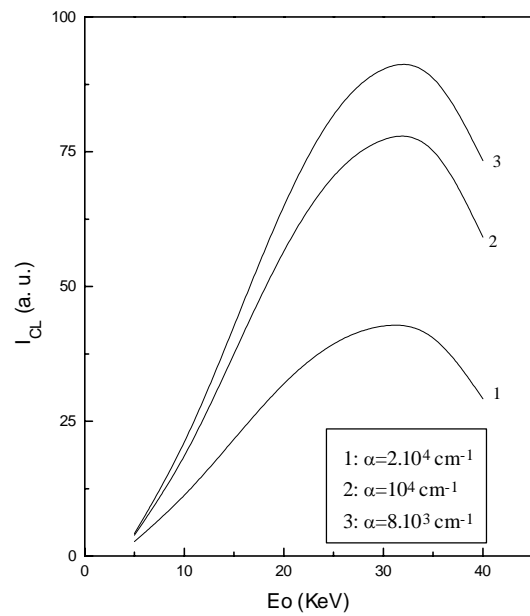


Fig. 3 Variation of CL signal as a function of E_0 for different α_b

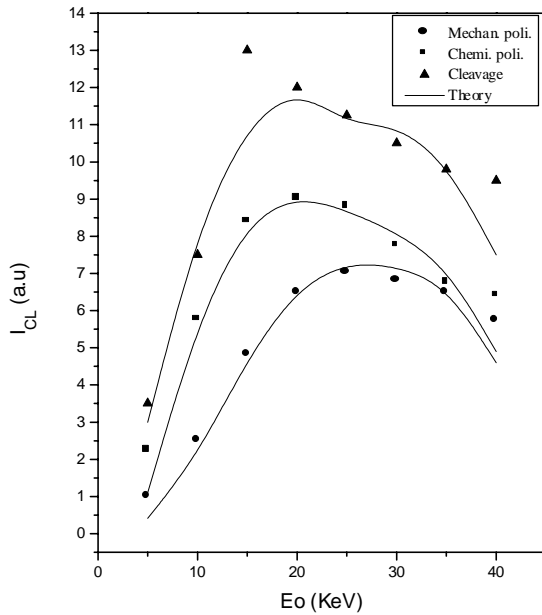


Fig 4 Variation of CL signal as a function of E_0 . Experimental values are obtained by S.Achour[1]. Full lines are the results of the proposed model.

In the two cases (fig.1 and fig.2), the CL signal is sensitive to E_t and Z_d for the low beam energy. Fig.3 represents the influence of the absorption coefficient, α_b . It is clear that the CL signal decreases with increasing of α_b .

The three parameters Z_d , E_t , and α_b are used to fit the experimental data in fig.4. The chemical or mechanical polishing may shift the maximum towards higher electron beam energy. On the other hand, the cleavage case gives the higher CL intensity. The table 1 shows the values of the parameters Z_d , E_t , and α_b determined by fitting of experimental data.

Table 1 Material parameters determined by fitting of experimental data (Fig.4)

	Surface thickness Z_d (Å)	Energy level E_t (eV)	Absorption coefficient α_b (cm ⁻¹)
Mechanical polishing	5	0.09	$1.5 \cdot 10^4$
Chemical polishing	3	0.03	$1.4 \cdot 10^4$
Cleavage	1	0.01	$9.0 \cdot 10^3$

4. Conclusion

Using this model of self-consistent calculation, it is possible to determine the material parameters by comparison of the theoretical results with experimental data. For the surface recombination, we have proposed a relationship between the surface recombination s and the energy level E_t associated to the surface states.

References

- [1] S.Achour ,Thesis of Doctorate,Constantine Universite ,(1989)
- [2] D.B.Wittry and D.F.Kyser , J.Appl.Phys 38,(1967) p.375
- [3]W.Hergert,P.Reck,L.Pasemann and J.Schreiber ,Phys.Stat.Sol (a) 101,(1987)p.611
- [4] A.Djemel,R.J.Tarento,J.Castaing,Y.Marfaing and A.Nouiri Phys.Stat.Sol (a),165,2,(1998)p.425
- [5]A.Nouiri,A.Djemel, R.J.Tarento ,Algerian Journal of Advanced Materials 3,(1999)p.27
- [6] A.Nouiri,A.Djemel, R.J.Tarento,Microelec .Engin ,51-52,(2000)p.151
- [7] A.Nouiri,M.Hadef ,A.Djemel, R.J.Tarento,J.Maghr.Phys 1,1,(2000)p.39
- [8] A.Djemel,A.Nouiri ,R.J.Tarento,J.Phys.Condens.Matter ,12,(2000)p.1034
- [9]C.G.Scott and C.E.Read Surface physics of phosphors and semiconductors ,Academic Press London (1975)
- [10] R.J.Tarento and Y.Marfaing J.Appl.Phys ,71,(1992)p.4997

Cathodoluminescence Calculation of n-GaAs. Surface Analysis and Comparison

A. DJEMEL¹) (a), A. NOURI (a), S. KOUSSA (a), and R.-J. TARENTO (b)

(a) *LPCS Laboratory, Department of Physics, University of Constantine, 25000 Algeria*

(b) *Université de Paris Sud, Bt 510, 91405 Orsay, Paris, France*

(Received June 22, 2001; in revised form January 7, 2002; accepted January 9, 2002)

Subject classification: 73.20.At; 78.60.Hk; S7.12

The cathodoluminescence (CL) technique is frequently used to study semiconductor materials. The quantitative determination of material parameters requires an accurate simulation of the CL signal as a function of electron beam parameters (i.e. intensity I_p , energy E_0). The free surface of a semiconductor can be described by a defect density N_t , which induces localised electron states E_t in the band gap. The surface is generally charged, which induces a band bending near the surface. Hence, a potential barrier E_b is formed across a space-charge region. The electric field E in this region causes the carriers to drift towards the surface and enhances their recombination. This latter is treated using the Shockley–Read–Hall theory. This paper deals with the case of n-GaAs, particularly the comparison between the numerical results of the model and experimental data obtained from the literature. A connection between the movement of the energy levels E_t considered in this model and the surface recombination velocity V_s is established.

1. Introduction

Scanning electron microscopy (SEM) can be used to obtain images of a large variety of materials. In semiconductor characterisation and research, the investigation of local electronic and optical properties is important for applications such as optoelectronic materials and devices, quantum structures, and solar cells.

Both the cathodoluminescence (CL) and the electron beam-induced current (EBIC) methods have frequently been used with SEM to study semiconductor materials. These methods avoid destruction of the semiconducting material, have a high lateral resolution, and have been used to investigate and identify particular features of crystal defects (e.g. dislocations, precipitates, stacking faults, micro-defects, grain boundaries) [1]. The CL and EBIC techniques offer the possibility of determining reliable quantitative information on local electronic and optical material parameters, such as diffusion length and absorption coefficient [2], and recombination behaviour at defects such as dislocations and free surfaces [3]. The quantitative determination of material parameters requires an accurate simulation of the CL signal as a function of electron beam parameters (i.e. intensity, I_p , energy, E_0). This, however, requires a better description of the electron–semiconductor interaction and of the defect and a good formulation of the detected CL signal. The electron–semiconductor interaction is described by point or spherical source models, or by a modified Gaussian approximation [4–6] and the Monte Carlo method [7].

For the treatment of the defect in particular, the free surface of the semiconductor is defined as a non-radiative layer (dead layer) with a thickness Z_T and a surface recombi-

¹) Corresponding author; amor.djemel@caramail.com

nation velocity V_s [6, 8]. Recently, a new treatment of the CL signal has been proposed [5]. In this model, the free surface of the semiconductor is described by a defect density N_t , which induces localised electron states E_t in the band gap. The surface is generally charged, which induces a band bending near the surface. Hence, a potential barrier E_b is formed across a space-charge region. The electric field E in this region causes the carriers to drift towards the surface and enhances their recombination. This latter is treated using the Shockley–Read–Hall theory.

The influence of surface parameters (N_t , E_t) and bulk parameters (L , α , N_a) on the CL signal for p-GaAs has been studied previously [5, 9–11]. The present paper deals with the case of n-GaAs, particularly the comparison between the numerical results of the model and experimental data obtained from the literature. A connection between the movement of the energy levels E_t considered in this model and the surface recombination velocity V_s is established.

2. Theoretical Basis

2.1 Transport theory

The distribution of carrier excess is controlled by the continuity equation, which has the following classic form:

$$\operatorname{div} \mathbf{J} = G(z) - R(z), \quad (1)$$

where \mathbf{J} is the carrier flux, and $R(z)$ is the local recombination rate. The local generation rate $G(z)$ is represented by a modified Gaussian function [4].

In the depletion region, the carrier flux \mathbf{J} has both diffusion and drift components, which are given by

$$J_n = -D_n \operatorname{grad}(\Delta n) - \Delta n \mu_n \mathbf{E} \quad (2a)$$

$$J_p = -D_p \operatorname{grad}(\Delta p) - \Delta p \mu_p \mathbf{E}, \quad (2b)$$

where $D_{p(n)}$ and $\mu_{p(n)}$ are the hole (electron) diffusion coefficient and mobility of carriers, respectively, and \mathbf{E} is the electric field in the depletion region. Assuming an n-doped semiconductor (N_d) and a fully depleted zone, E (z -dependence) is given by

$$E(z) = \frac{N_d e(z - Z_d)}{\varepsilon}, \quad (3)$$

where Z_d is the depletion region depth. In the depletion region, the recombination is neglected ($R(z) = 0$).

In the neutral region, the carrier transport is reduced to the diffusion processes. The excess carrier concentration Δp is determined from the differential equation

$$D_p \frac{d^2 \Delta p(z)}{dz^2} = G(z) - \frac{\Delta p(z)}{\tau_p}. \quad (4)$$

The solutions of Eqs. (2a), (2b), and (4) and boundary conditions are detailed in Ref. [5].

2.2 Surface recombination

Studies of the effect of material parameters, particularly the free surface, are useful in analysing CL signal intensity. Two definitions of surface are used in the literature: the surface defined as a dead-layer thickness Z_T (non-radiative region) with a surface re-

combination velocity V_s [6–8]; and that defined as a depletion region with a defect density N_t and an energy level E_t in the band gap. The second definition of surface is used in cases of dislocation [12] and grain boundary [13]. The recombination at the surface is determined by using the Shockley–Read–Hall theory.

In the first case, V_s is found from the condition

$$D_p \left. \frac{\partial \Delta p(z)}{\partial z} \right|_{z=0} = V_s \Delta p(0). \quad (5)$$

In the second case, the recombination $U(0)$ at the surface ($z = 0$) is described by the Shockley–Read–Hall theory:

$$U(0) = \frac{CN_t [\Delta n(0) \Delta p(0) + p_0 \Delta n(0) + n_0 \Delta p(0)]}{n_t + n_0 + \Delta n(0) + p_t + p_0 + \Delta p(0)}, \quad (6)$$

where $C = \sigma V_{th}$ is the capture coefficient of electrons and holes (σ is the capture cross-section and V_{th} is the thermal velocity), and n_t , p_t , n_0 , and p_0 are given in Ref. [5]. $U(0)$ represents the carrier flux at the surface:

$$J_p(0) = -U(0). \quad (7)$$

Using Eqs. (2b) and (7), one can write the following:

$$D_p \left. \frac{\partial \Delta p(z)}{\partial z} \right|_{z=0} = U(0) + \Delta p(0) \mu_p E(0). \quad (8)$$

The relationship between V_s and E_t can be obtained from the equality between Eqs. (5) and (8) and using Eqs. (3) and (6):

$$V_s = \left[\frac{1}{\Delta_p(0)\tau} \left(\frac{\Delta n(0) \Delta p(0) + p_0 \Delta n(0) + n_0 \Delta p(0)}{n_t + n_0 + \Delta n(0) + p_t + p_0 + \Delta p(0)} \right) + \frac{q^2 D_p N_d Z_d^2}{KT\epsilon} \right]. \quad (9)$$

The surface recombination velocity depends on E_t by means of $\Delta p(0)$, $\Delta n(0)$, p_0 , n_0 , p_t , n_t , and Z_d , which are defined in Ref. [5]. The difference between Eq. (9) and that established by other authors [14] is the existence of the second term which represents (in this case) the effect of electric field in the depletion region. However, the surface recombination velocity used in Refs. [6, 8] is translated to another parameter, namely the trap energy E_t , which is associated with surface defects.

2.3 CL signal

The CL emission intensity is calculated from the excess minority carrier concentration in the neutral region. Photons are generated within GaAs when the excess carriers recombine radiatively. It is assumed that the CL intensity is proportional to the integral of the concentration of the excess carriers over the generation volume. The main optical loss mechanism taken into account is the absorption within the material. The attenuation of photons propagating towards the surface is given by an exponential law. Hence, the CL intensity is given by

$$I_{CL} \propto \int_{Z_d}^{\infty} \frac{\Delta p(z)}{\tau_p} \exp(-\alpha_b z) dz, \quad (10)$$

where α_b is the absorption coefficient of the material, which depends on the wavelength λ [2].

In the past, theoretical methods to simulate CL signals have been proposed [6–8]. In these models, the CL signal comes from a semi-infinite semiconductor with a non-radiative layer at the surface, which is called a dead layer and is characterised by a thickness Z_T . The distribution of minority excess carriers is determined only by the continuity equation in the neutral region (Eq. (4)). Different generation functions have been used, in particular the modified Gaussian approximation [6] and the Monte Carlo method [7]. Hergert et al. [6] studied CL emission using the theoretical expression for a CL signal derived in Refs. [2, 15], a generation function given by Wu and Wittry [4], and the material parameters, particularly reduced surface recombination velocity (S), diffusion length (L), optical absorption coefficient (α), and dead-layer thickness (Z_T).

The theoretical expressions are

$$I_{CL} \propto \int_0^{\theta_c} \frac{1}{\tau_r} \sin \theta_c F(\hat{\alpha}) d\theta; \quad \hat{\alpha} = \frac{\alpha}{\cos \theta} \quad (11)$$

and

$$F(x) = \frac{\tau G_0 \exp(-\alpha Z_T)}{1 - x^2 L^2} \left[\phi(x, Z_T) - \frac{Lx + S}{1 + S} \phi\left(\frac{1}{L}, Z_T\right) \right], \quad (12)$$

where θ_c denotes the critical angle of the total reflection at the surface, G_0 is the total generation rate, and τ and τ_r are the total and radiative lifetimes, respectively. The function $\phi(x, Z_T)$ is related to the generation function by

$$\phi(x, Z_T) = \int_0^{\infty} \exp(-\alpha z) G_z(z + Z_T) dz. \quad (13)$$

3. Simulation Results

The dependence of CL signal on semiconductor parameters such as the energy level E_t associated with surface defect density N_t , and the depletion region thickness Z_d will be discussed in detail. Figure 1 shows the influence of E_t on CL signal. The CL signal is

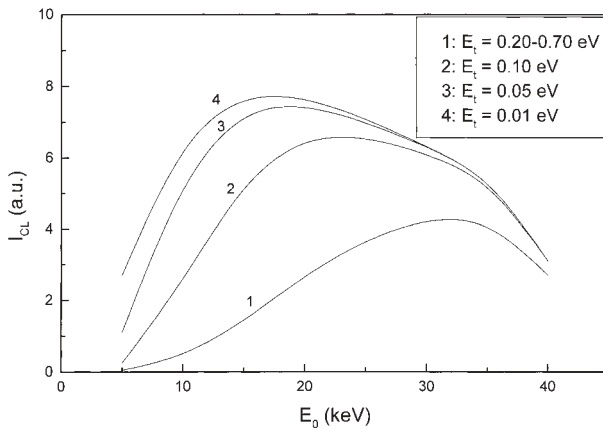


Fig. 1. Effect of energy level on CL intensity ($L_p = 5 \times 10^{-5}$ cm, $Z_d = 10^{-8}$ cm, $\alpha = 8 \times 10^3$ cm $^{-1}$, $N_d = 10^{16}$ cm $^{-3}$)

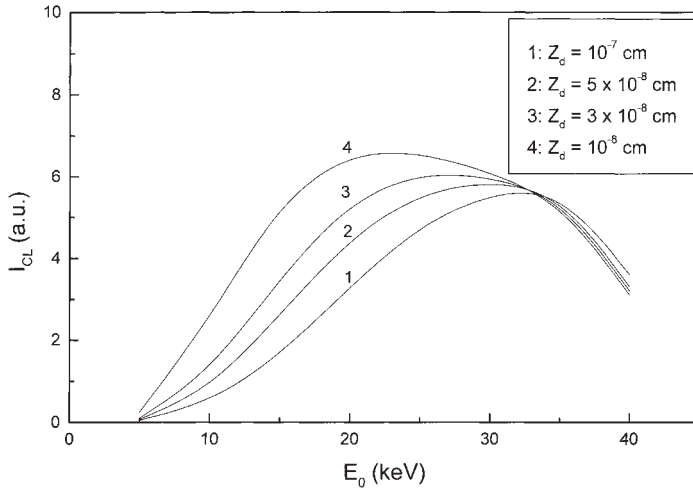


Fig. 2. Effect of depletion region depth Z_d on CL intensity ($L_p = 5 \times 10^{-5}$ cm, $E_t = 0.1$ eV, $\alpha = 8 \times 10^3$ cm $^{-1}$, $N_d = 10^{16}$ cm $^{-3}$)

sensitive to E_t particularly in the range $0 < E_0 < 30$ keV; the CL signal decreases when the energy level moves to middle of the band gap. The surface recombination increases. In the range $0.2 < E_t < 0.7$ eV, the CL signal is not sensitive to E_t . This behaviour is similar to the influence of the reduced surface recombination velocity S on CL signal observed by Hergert et al. [6] when S increases from 50 to infinity. The maximum in the CL signal shifts to higher acceleration voltage with greater surface recombination.

Figure 2 shows the influence of the depletion region thickness Z_d on the CL signal. The depletion region is an area in which the recombination is neglected. Thus Z_d is influential at relatively at low electron beam energy. The overall result is a lateral shift

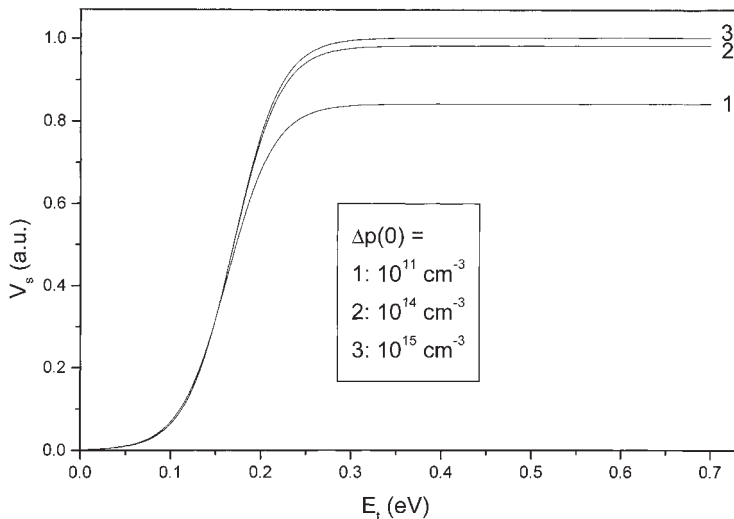


Fig. 3. Correspondence between surface recombination velocity V_s and energy level E_t

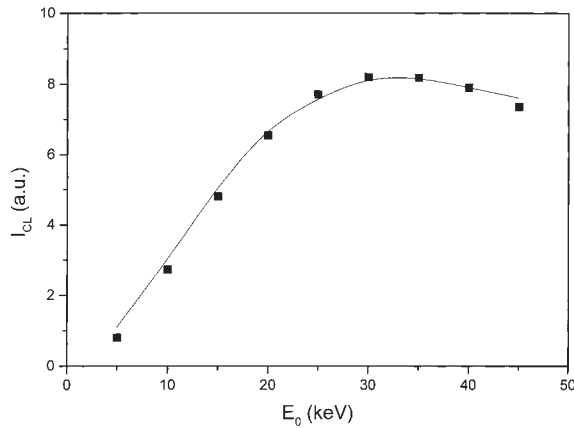


Fig. 4. CL intensity as a function of acceleration energy E_0 : — theoretical model ($L_p = 7.5 \times 10^{-5}$ cm, $Z_d = 6 \times 10^{-7}$ cm, $\alpha = 7 \times 10^3$ cm $^{-1}$, $E_t = 0.2$ eV, $N_d = 9 \times 10^{17}$ cm $^{-3}$); • experimental values [6]

in the CL signal towards lower electron beam energy when Z_d decreases. There is good qualitative agreement with the calculation of Hergert et al. [6].

Figure 3 shows the relationship between the surface recombination velocity V_s and the energy level E_t associated with surface defects for different injection levels $\Delta p(0)$. It can be seen that when E_t moves towards the valence band, this corresponds to a smaller surface recombination. The maximum of the surface recombination velocity corresponds to a deep energy level in the range $0.2 < E_t < 0.7$ eV. This maximum is equivalent to the maximum of S in the range $50 < S < \infty$ [6].

4. Experimental Results

It has been shown in several studies that various semiconductor parameters, such as diffusion length (L), absorption coefficient (α), and recombination velocity (S), may be

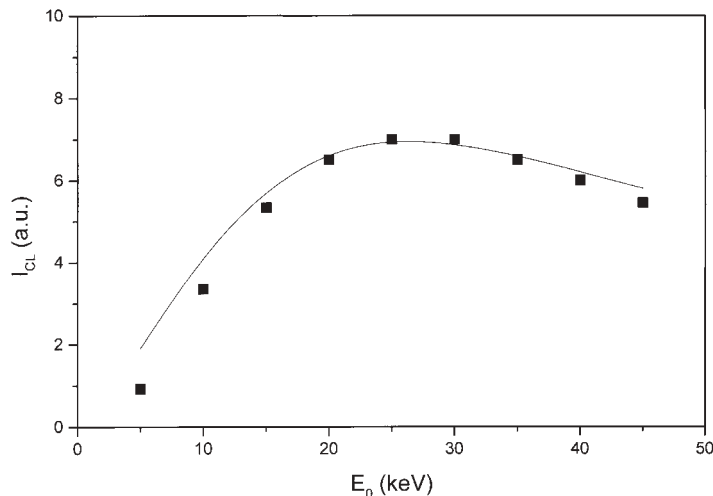


Fig. 5. CL intensity as a function of acceleration energy E_0 : — theoretical model ($L_p = 7.5 \times 10^{-5}$ cm, $Z_d = 45 \times 10^{-7}$ cm, $\alpha = 7 \times 10^3$ cm $^{-1}$, $E_t = 0.2$ eV, $N_d = 5 \times 10^{16}$ cm $^{-3}$); • experimental values [6]

extracted from fitting CL experimental data with the results of theoretical simulations. To evaluate these parameters, the model proposed in the present study is used to simulate the experimental CL data for GaAs obtained by Hergert et al. [6] (Figs. 4 and 5). Some parameters used by Hergert et al. have been used in the present model, particularly L and α . The other adjustable parameters such as N_t , E_t , and S depend on the model.

For n-GaAs ($N_d = 9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$; Fig. 4), the best adjustment is obtained with values comparable to those proposed by Hergert et al. For n-GaAs ($N_d = 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$; Fig. 5), the comparison between experimental data and the calculated results using the model proposed here gives a value of Z_d comparable to that proposed by Hergert et al. for Z_T . However, it should be noted that there is a small difference for the low beam energy. Also, the derived parameters from Figs. 4 and 5 can be considered as a characterisation of the surface.

5. Conclusion

The model of the self-consistent CL calculation proposed for p-GaAs is valid for n-GaAs. The theoretical results obtained with this model are comparable to those given by other models. Also, a connection has been established between the depletion region and the dead-layer thicknesses and between the energy level E_t and the surface recombination velocity. Comparison with experimental data may be used to determine some surface and bulk parameters.

References

- [1] A. DJEMEL, J. CASTAING, N. VISENTIN, and M. BONNET, *Semicond. Sci. Technol.* **5**, 1221 (1990).
- [2] S. HILDEBRANDT, J. SCHREIBER, W. HERGERT, and V. I. PETROV, *phys. stat. sol. (a)* **110**, 894 (1988).
- [3] J. SCHREIBER, S. HILDEBRANDT, and H. S. LEIPNER, *phys. stat. sol. (a)* **138**, 705 (1993).
- [4] C. J. WU and D. B. WITTRY, *J. Appl. Phys.* **49**, 2827 (1978).
- [5] A. DJEMEL, R.-J. TARENTO, J. CASTAING, Y. MARFAING, and A. NOURI, *phys. stat. sol. (a)* **168**, 425 (1998).
- [6] W. HERGERT, P. RECK, L. PASEMANN, and J. SCHREIBER, *phys. stat. sol. (a)* **101**, 611 (1987).
- [7] J. C. H. PHANG, K. L. PEY, and D. S. H. CHAN, *IEEE Trans. Electron Devices* **39**, 782 (1992).
- [8] D. B. WITTRY and D. K. KYSER, *J. Appl. Phys.* **38**, 375 (1967).
- [9] A. NOURI, A. DJEMEL, and R.-J. TARENTO, *Alg. J. Adv. Mater.* **3**, 27 (1999).
- [10] A. NOURI, A. DJEMEL, and R.-J. TARENTO, *Microelectron. Eng.* **51/52**, 151 (2000).
- [11] A. DJEMEL, A. NOURI, and R.-J. TARENTO, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 10343 (2000).
- [12] R.-J. TARENTO and Y. MARFAING, *J. Appl. Phys.* **71**, 4997 (1992).
- [13] T. OUALID, C. H. SINGAL, J. DINGAS, J. P. CREST, and H. AMZIL, *J. Appl. Phys.* **55**, 1195 (1984).
- [14] C. G. SCOTT and C. E. REED, *Surface Physics of Phosphors and Semiconductors*, Academic Press, London 1975.
- [15] W. HERGERT, S. HILDEBRANDT, and L. PASEMANN, *phys. stat. sol. (a)* **102**, 819 (1987).

RESUME

La défaillance des photoconducteurs est souvent liée à la dégradation de la surface d'élément sensible et les contacts ohmiques. A l'heure actuelle, les modèles existants corrélerent ces dégradations à la vitesse de recombinaison en surface V_s , très difficile à mesurer et estimer expérimentalement. Ces travaux concernent l'élaboration, la caractérisation, la modélisation et la simulation des matériaux et photo-détecteurs infrarouges. Dans ce manuscrit, un nouveau modèle permettant de relier la dégradation des performances de photoconducteurs aux défauts de surface a été proposé. Ce modèle traite la surface d'une manière différente des autres; elle est caractérisée par trois paramètres, la densité de défauts (N_t), un niveau d'énergie unique (E_t) localisé à l'intérieure du gap et une section efficace de capture (σ). De plus, dans cette thèse nous avons élaboré et caractérisé des couches minces sensibles au rayonnement infrarouge, à base de PbS, par la méthode de bain chimique. Des photoconducteurs prototypes ont été réalisés. La comparaison des résultats théorique avec les performances de ces photoconducteurs a été effectuée. Les paramètres tirés de ces simulations sont en bon accord avec ceux de la littérature.

Mots Clés : Photo-détecteurs IR, photoconducteur, PbS, PbSe, simulation, états de surface, Dépôt chimique en solution (dépôt en bain chimique), activation infrarouge.

ABSTRACT

The failure of the photoconductors is often related to the degradation of surface sensitive element and ohmic contacts. At present, the commonly known models correlate these degradations to the surface recombination velocity V_s , which is very difficult to measure and estimate experimentally. This work deals with deposition, characterization, modeling and simulation of materials and infra-red photo-detectors. In this manuscript, a new model allow to correlate the degradation of photoconductors performances to the surface defects was proposed. This model treats the surface in a different way; it is characterized by three parameters, the defects density (N_t), a single energy level (E_t) localized in the forbidden gap and a capture cross section (σ). Moreover, in this thesis we have deposited and characterized a PbS thin infrared-sensitive films, by the chemical bath deposition method (CBD). Prototypes of photoconductors were constructed. The comparison between the theoretical results and the performances of these photoconductors was carried out. The parameters drawn from these simulations are in good agreement with those reported in the literature.

Keywords: IR Photo-detectors, photoconductor, PbS, PbSe, simulation, surface states, chemical Bath deposition, infrared activation.

ملخص

ضعف خصائص المجسات الكهروضوئية العاملة بمكانيزم النقل الإلكتروني مرتبط عموماً بتدهور حالات سطح العنصر الحساس و الوصلات الأومية. حتى الآن، النماذج المتوفرة تؤول هذا التدهور إلى سرعة تراكم حوامل الشحن الحرة على مستوى السطح، المميّزة بصعوبة الحساب و التقدير التجريبي. الأعمال المدونة في هذه المذكرة تخص تنمية، تحليل، نمودجة و محاكاة المعادن ومجسات الأشعة تحت الحمراء. في هذه الأطروحة قمنا باقتراح نمودج جديد بإمكانه أن يربط ضعف خصائص هذه المجسات بعيوب السطح. هذا النمودج يعالج السطح فيزيائياً بطريقة مختلفة، إنه يميزه بثلاث عوامل، كثافة عيوب، مستوى طاقي وحيد داخل عصابة المنع و مجال التقاط فعال. أيضاً، في هذه المذكرة قمنا بتنمية و تشخيص سبائك رقيقة حساسة للأشعة تحت الحمراء من نوع كيريت الرصاص (PbS)، بواسطة طريقة تعتمد على تفاعل كيميائي في محلول قاعدي (CBD). قد قمنا أيضاً بتطوير نماذج تجريبية لمجسات الأشعة تحت الحمراء و مقارنة خصائصها مع النتائج النظرية. العوامل المستخلصة من هذه المحاكاة متقاربة مع تلك المنشورة في المراجع و المجالات الرسمية.

كلمات مفاتيح: مجسات الأشعة تحت الحمراء، الناقل الإلكتروني، PbSe، PbS، محاكاة، حالات السطح، الترسيب الكيميائي في المحاليل، التفعيل تحت الأحمر.