

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE FRERES MENTOURI CONSTANTINE 1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre .84/DS/2019

Série 08/Phy/2019

THESE

PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES

EN PHYSIQUE

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

THEME

**L'effet du Chlore sur les propriétés électroniques du
Sélénium amorphe pur**

Par

Mr. MANSOUR Mohamed El Hadi

Soutenue le 28/04/2019

Devant le jury:

Président :	Bouaballou Abderrahmane	Prof	Univ. Frères Mentouri Constantine 1
Rapporteur :	Benkhedir Mohamed Lotfi	Prof	Univ. Tebessa
Examineur :	Mehtalli Mohamed	Prof	Univ. Frères Mentouri Constantine 1
Examineur :	Ataf Adballah	Prof	Univ. Biskra
Examineur :	Chemam Faiçal	Prof	Univ. Tebessa
Examineur :	Rouag Nouari	MCA	Univ Tebessa

Remerciement

Tout d'abord remercier Dieu.

Il me sera très difficile de remercier tout le monde car c'est grâce à l'aide de nombreuses personnes que j'ai pu mener cette thèse à son terme.

Je tiens à remercier Monsieur **Benkhedir Mohamed Lotfi**, Professeur à l'Université de Tébessa, qui m'a encadré tout au long de cette thèse et qui m'a fait partager ses brillantes intuitions. Qu'il soit aussi remercié pour sa gentillesse, sa disponibilité permanente et pour les nombreux encouragements qu'il m'a prodigués.

Je tiens à remercier Monsieur **Bouaballou abderrahmane**, Professeur à l'Université de Constantine 1, pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

J'adresse tous mes remerciements au Monsieur : **Ataf Adballah**, Professeur à l'université de Constantine 1, **Chemam Faicel**, Professeur à l'université de Tébessa, **Mehtalli Mohamed**, Professeur à l'université de Constantine 1 et **Rouag Nouari**, maître de conférence A à l'université de Tébessa, de l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être examinateurs de cette thèse.

Je tiens à remercier tous mes enseignants, particulièrement : Benkhedir M. L., Chemam F. et Bchiri A. pour toutes nos discussions et ses conseils qui m'ont accompagné tout au long de mon cursus à l'université de Tébessa.

Enfin, Je remercie toutes les personnes avec qui j'ai partagé mes études et notamment ces années de thèse.

تأثير الكلور على الخصائص الإلكترونية للسيلينيوم النقي اللابلوري

ملخص

السيلينيوم غير المتبلور هو مادة ذات ناقلية ضوئية مميزة، تستخدم كطبقة حساسة للضوء في أجهزة التصوير الرقمي بالأشعة السينية. يتم تحديد أداء هذه المكاشيف عن طريق خصائص النقل الإلكتروني للسيلينيوم غير المتبلور. المشكلة هي أن السيلينيوم النقي غير المتبلور غير مستقر ويميل إلى التبلور عند درجات حرارة قريبة من درجة حرارة الغرفة (~ 40 درجة مئوية). إن إضافة الزرنيخ بكميات صغيرة إلى السيلينيوم، أقل من 1٪، من جهة، يؤدي إلى صلابة المادة ويبطئ عملية التبلور، ولكن من ناحية أخرى يؤثر على خصائص النقل عن طريق تقليل مدة حياة الثقب. يتم تعويض هذا التأثير بإضافة بضعة أجزاء في المليون من الكلور الذي يضمن إزالة العيوب المشحونة سلبي والتي تمثل مصائد للثقوب.

ركزت دراستنا على القياس التجريبي للتيارات الضوئية في السيلينيوم غير المتبلور النقي المطعم بالكلور، وعلى التغيرات في كثافة الحالات (DOS) بعد إضافة الكلور.

تم تحضير عينات من السيلينيوم النقي المطعم بـ 12.5 و 67 جزء في المليون من الكلور على شكل طبقات رقيقة والتي يتراوح سمكها بين 10 و 20 ميكرومتر. تم إجراء قياسات للتيارات الضوئية العابرة لحاملات الشحنة (الثقوب) على العينات المطعمة باستخدام التقنيات الحالية والفعالة (TPC و TOF)، في درجات حرارة مختلفة وتحت مجالات كهربائية مختلفة، ومقارنتها بتلك الخاصة بالسيلينيوم النقي. إن إضافة كمية معتبرة من الكلور، في أجزاء المليون (67 جزء في المليون) يغير بشكل جذري كثافة الحالات الإلكترونية المحلية للسيلينيوم النقي. يختفي تماما العيب عند 0.2 eV فوق حافة عصابة التكافؤ للسيلينيوم النقي، المتعلق بتغير الزاوية ثنائية السطوح (dihedral)، والعيوب عند 0.45 eV فوق حافة نطاق التكافؤ، متصلة بالمراكز D^+ ، (عيوب طاقة ارتباط سلبي) تنخفض كثافتها إلى مستويات أقل من حد الكشف الخاص بالتقنية المستخدمة. وقد تم تفسير النتائج التجريبية في إطار نموذج التفخيخ المتعدد. تبين نتائج القياسات TOF بوضوح أنه لا يمكن قياس تيار ضوئي إلكتروني عابر، يتم تفسير ذلك عن طريق إنشاء مراكز D^- جديدة (فخ إلكترونات) في عصابة الحركية، من جهة عصابة النقل. على الجانب الآخر من عصابة التكافؤ، تزيل الذرات Cl العيوب Se_1^- (الأفخاخ العميقة) في نهايات السلاسل بحيث تصبح الثقوب مفخخة سطحيا. لذلك، إضافة Cl بشكل ملحوظ يزيد من مدة حياة الثقوب. أخيرا، لقد نجحنا في اقتراح نموذج، قائم على تفاعلات تشكيل العيوب، والتي تظهر آلية تعويض التأثيرات بين As و Cl في مصفوفة السيلينيوم النقي غير المتبلور. تشير نتائجنا أيضًا إلى أنه على المستوى التقليدي للتطعيم بواسطة Cl، أي حوالي 10 إلى 20 جزءًا في المليون، لم تتم إزالة كل مصائد الثقوب.

الكلمات المفتاحية: السيلينيوم، الناقلية الضوئية العابرة، النقل، العيوب المشحونة، TPC، TOF.

Effect of chlorine on the electronic properties of pure amorphous selenium

Abstract

Amorphous selenium (a-Se) is an important photoconductive material used as a light-sensitive layer in X-ray digital imaging detectors. The performance of these detectors is determined by the electronic transport properties of the a-Se.

The problem is that pure amorphous selenium is not stable and tends to crystallize at temperatures near room temperature ($\sim 40^\circ\text{C}$). The addition of arsenic in small amounts to selenium, less than 1%, on the one hand, hardened material and slowed down crystallization process, but on the other hand affects the transport properties by decreasing the time of life of the holes. This fact is compensated by the addition of a few ppm of chlorine, which ensures the removal of negative charged defects, which present traps for the holes.

Our investigation focused on the experimental measurement of photocurrents in chlorine-doped pure a-Se, and on the changes in the density of states (DOS) made by the addition of chlorine.

Samples of pure Se doped with 12.5 ppm and 67 ppm of chlorine were prepared in thin films of 10 to 20 μm thick. The transient photocurrent measurements of the carriers were made on the doped samples using current and effective techniques (TPC and TOF), at different temperatures and under different electric fields, and compared by those of pure Se. The addition of a considerable amount of chlorine, in ppm (67 ppm) radically changes the density of localized electronic states of pure Se. The defect at 0.2 eV above the edge of the valence band of pure Se, connected to the change of alternation of the dihedral angle, disappears completely and the defect at 0.45 eV above the edge of the valence band, connected to the D- centres, (negative correlation energy defect) decreases to levels below the detection limit of the technique used. The experimental results have been interpreted in the framework of the multiple trapping conduction model. The TOF traces clearly show that a transient electron photocurrent cannot be measured, this is interpreted by the creation of new D^+ centres (electron trap) in the mobility gap, next to the conduction band. On the other side of the valence band, Cl atoms eliminate Se_1^- defects (hole traps) at the ends of the chains and the holes have become shallowly trapped. Finally, we have succeeded in proposing a model, based on the defect formation interactions, which shows the mechanism of compensation of the effects between As and Cl in the pure a-Se matrix. Our results further indicate that at the traditional level of Cl doping, i.e. some 10–20 ppm, not all intrinsic a-Se hole traps will have been removed.

Keywords: Selenium, transient photoconductivity, transport, charged defects, TPC, TOF.

L'effet du Chlore sur les propriétés électroniques du Sélénium amorphe pur

Résumé

Le sélénium amorphe est un important matériau photoconducteur, utilisé comme une couche photosensible dans les détecteurs pour imagerie numérique à rayon-X. La performance de ces détecteurs est déterminée par les propriétés électroniques de transport du sélénium amorphe. Le problème posé est que le sélénium amorphe pur n'est pas stable et tend à se cristalliser à des températures près de la température ambiante. L'ajout de l'arsenic en petites quantités au sélénium, moins de 1%, d'une part, durcie le matériau et ralentit le processus de la cristallisation, mais d'autre part affecte les propriétés de transport par la diminution de temps de vie des trous. Ce fait est compensé par l'addition de quelques ppm du chlore qui assure la suppression des défauts chargés négatives qui présentent des pièges pour les trous. Notre investigation a été portée sur la mesure expérimentale de photocourants dans le sélénium amorphe pur et dopé par le Chlore d'une part, et d'autre part, sur les changements de la densité des états (DOS) effectués par l'ajout du Chlore. Des échantillons, de sélénium pur et dopé par 12.5ppm et 67ppm du Chlore ont été préparés en couches minces de 10 à 20 μm d'épaisseur.

Les mesures des photocourants transitoires, des porteurs majoritaires (trous), ont été effectuées sur les échantillons dopés utilisant les techniques courantes et efficaces (TPC et TOF), à différentes températures et sous différents champs électriques, et comparées à celles du sélénium pur.

L'ajout d'une quantité considérable du Chlore, en ppm (67 ppm) change radicalement la structure de la densité d'états électroniques localisés du sélénium pur. Le défaut à 0.2 eV au-dessus du bord de la bande de valence du sélénium pur, relié au changement d'alternance de l'angle diédral, disparaît complètement et le défaut à 0.45 eV au-dessus du bord de la bande de valence, relié au centre D^- , (défaut à énergie de corrélation négative) diminue à des niveaux inférieurs à la limite de détection de la technique utilisée. Les résultats expérimentaux ont été interprétés dans le cadre du modèle de conduction par piégeage multiple. Les traces TOF montrent clairement qu'on ne peut pas mesurer un photocourant transitoire d'électrons, ceci est interprété par la création de nouveaux centres D^+ (piège à électron) dans le gap de mobilité, à côté de la bande de conduction. À l'autre côté de la bande de valence, les atomes de Cl éliminent les défauts Se_1^- (pièges profonds à trous) aux bouts des chaînes, et les trous sont devenus peu profondément piégés. Par conséquent, l'ajout de Cl augmente remarquablement la durée de vie de trous. Finalement nous avons réussi à proposer un modèle explicatif, basé sur les interactions

de formation de défauts, qui montre le mécanisme de compensation des effets entre As et Cl dans la matrice de Sélénium amorphe pur. Nos résultats indiquent en outre qu'au niveau traditionnel du dopage par Cl, c'est-à-dire environ 10-20 ppm, tous les pièges à trous intrinsèques dans la matrice de Sélénium amorphe pure n'auront pas été enlevés.

Mots clé : sélénium, photocourant transitoire, transport, défauts chargés, TPC, TOF.

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I. Physique des semiconducteurs amorphes	6
I.1. Structure cristalline et amorphe	6
I.2. Variété structurale des chalcogènes amorphes	8
I.2.1. Élémentaire	8
I.2.2. Binaire.....	9
I.2.3. Ternaire.....	10
I.3. Bandes d'énergie et liaisons.....	11
I.3.1. Liaison covalente	14
I.3.2. Bandes d'énergie électroniques	16
I.3.3. Bord de mobilité et liaison pendante	19
I.4. Structure des semiconducteurs amorphes	22
I.4.1. Fonction de distribution radiale (RDF).....	22
I.4.2. Modélisation de la structure.....	24
Chapitre II. Propriétés électroniques des semiconducteurs amorphes	28
II.1. Localisation et schéma de bandes dans un solide amorphe.....	28
II.2. Différents modes de transport.....	31
II.2.1. Transport à travers les états étendus	32
II.2.2. Transport à travers les états localisés dans les queues de bandes.....	33
II.2.3. Transport à travers les états localisés au voisinage de E_F	33
II.3. Propriétés électroniques des chalcogènes amorphes	34
II.3.1. Transport électronique.....	35
II.3.2. Transport ionique.....	42
II.4. Défauts dans les chalcogènes amorphes	42
Chapitre III. Sélénium amorphe	49
III.1. Structure atomique de Se-a	49
III.2. Défauts dans Se-a.....	51
III.3. Densité des états et transport dans Sélénium amorphe stabilisé	53
III.4. Propriétés optiques	58
Chapitre IV. Préparation et caractérisation	63
IV.1. Préparation des films photoconducteurs de sélénium amorphe	63
IV.2. Préparation des échantillons et techniques expérimentales	64
IV.2.1. Préparation des échantillons de Se-a et dopé.....	64

IV.2.2. La photoconductivité.....	65
Chapitre V. Résultats et discussion	77
V.1. Photocourant transitoire (TPC)	77
V.1.1. Procédure expérimentale	77
V.1.2. Résultats expérimentaux.....	77
V.1.3. Discussion des résultats.....	80
V.2. Photoconductivité transitoire à temps de vol (TOF)	82
V.2.1. Procédure expérimentale	83
V.2.2. Résultats expérimentaux.....	84
V.2.3. Discussion des résultats.....	88
V.3. Compensation des effets des ajouts de As et Cl dans Se-a pur	91
V.4. Conclusion.....	93
Conclusion générale	95

Liste des figures

Figure I. 1. Structure amorphe : (a) Structure de Se, (b) structure de Si. [7].....	8
Figure I. 2. Structure atomique de chaînes hélicoïdales alignées de Se-a. [7].....	9
Figure I. 3. Une tige de verre As_2S_3 ($E_g \sim 2.4$ eV et $T_g \sim 200^\circ C$) (en haut à gauche), un échantillon d'expérience ($E_g \sim 2,6$ eV et $T_m \sim 300^\circ C$) (en bas à gauche) et sa structure atomique orthogonale à l'axe b (en haut à droite) et à l'axe c (en bas à droite). [1].....	10
Figure I. 4. Structure du réseau atomique de Si-a montrant les liaisons pendantes. [1].....	12
Figure I. 5. (a) Illustration schématique des bandes d'énergie dans les semiconducteurs cristallins. (b) Les états d'énergie dans les solides amorphes.....	13
Figure I. 6. (a) Structure d'une molécule diatomique avec un seul électron de liaison covalente entre deux atomes A et B. (b) Orbitales liante et anti-liante de la molécule diatomique.....	15
Figure I. 7. Liaison covalente directionnelle tétraédrique dans des systèmes hybrides sp^3	17
Figure I. 8. Structure de bande pour C, Si et Ge. La bande combinée $ns+np$ se divise en deux bandes en raison de l'hybridation sp^3 (liaison tétraédrique) [1]......	19
Figure I. 9. Illustration schématique de la densité des états dans un a-SC.....	21
Figure I. 10. Illustration schématique de l'origine structurale de certaines caractéristiques de la fonction de distribution radiale (RDF) [22].....	23
Figure I. 11. La relation entre les paramètres structuraux à courte portée : les première et seconde longueur de plus proches voisins, r_1 et r_2 , et l'angle de liaison θ déduit des deux premiers pics du RDF [22]......	24
Figure II. 1. Densité d'états dans le modèle d'Anderson, lorsque des états sont délocalisés dans le centre de la bande mais localisés dans les queues de bandes [5]......	29
Figure II. 2. Les différentes structures de bandes envisageables pour des matériaux désordonnés : à gauche, cas d'un gap de mobilité et d'un gap optique, à droite cas d'un gap de mobilité seul [5].....	30
Figure II. 3. Structure de bande d'un solide désordonné, et modes de transport associés. Schéma original tiré de [6].....	32
Figure II. 4. Schéma du mécanisme de transport par saut à distance variable. Le signe + représente les sites occupés tandis que le signe - représente les sites inoccupés [6].	34

Figure II. 5. La règle de Meyer-Neldel pour la conductivité électronique de certains chalcogènes. [11].....	36
Figure II. 6. Variation thermique de la puissance thermoélectrique S des SC-a [14].....	37
Figure II. 7. Évolution temporelle du photocourant transitoire en réponse à une impulsion lumineuse très courte.....	40
Figure II. 8. (a) Formation de défauts chargés dans Se-a ; (b) un diagramme de coordonnées de configuration pour la formation d'une paire $D + C3 + -D - C1 -$ [23].....	43
Figure II. 9. Un diagramme orbital moléculaire pour la structure électronique de différents états de liaison dans Se.	44
Figure II. 10. Niveaux d'énergie thermique et diagramme de coordonnées de configuration pour $D + etD -$	45
Figure III. 1. Molécule de la chaîne du sélénium et la définition de l'angle dièdre φ , l'angle de liaison θ et la longueur de liaison r [5].	50
Figure III. 2. Le modèle de chaîne aléatoire de la structure de Se-a montrant des régions localisées en forme d'anneau et en forme de chaîne [6].....	51
Figure III. 3. Structure et énergie des configurations de liaison simples pour les atomes Se. Les lignes droites représentent les orbitales de liaison, les lobes représentent les orbitales à paire unique (non liées) et les cercles représentent les orbitales anti-liantes. L'énergie d'une paire isolée est considérée comme l'énergie nulle. [9]	52
Figure III. 4. Illustration de la structure Se-a détaillant un défaut IVAP [6].	53
Figure III. 5. La densité d'états pour le sélénium amorphe déterminé à partir de mesures expérimentales [14].	54
Figure III. 6. Densité d'états dans le gap de mobilité de Se-a telle qu'elle est proposée par Benkhedir et al. (ligne complète) et proposée par Abkowitz (ligne pointillée) [15].	55
Figure III. 7. Modèles DOS généralisés de (Se-a) pur et (Se-a dopé avec 0,2-0,5% As et 0-10 pm Cl) [16]	56
Figure III. 8. Coefficient d'absorption α et efficacité quantique η dans Se-a en fonction de l'énergie des photons incidents $h\nu$ dans différents champs appliqués. [25].....	59
Figure IV. 1. Représentation schématique de la photoconductivité transitoire, (a) configuration coplanaire et (b) configuration sandwich.	66
Figure IV. 2.Principe de la photoconductivité transitoire (TPC) [3]	67

Figure IV. 3.Principe de la technique TOF sont illustrés dans ; (a) le diagramme schématique et (b) le circuit équivalent de petit signal en courant alternatif [4].	68
Figure IV. 4.Mouvement d'une charge q d'une distance dx dans l'échantillon induit une charge dQ à circuler dans le circuit externe.	70
Figure IV. 5. Simulation des signaux transitoires photocourants TOF attendus (a) en mode I et (b) en mode V pour le cas d'absence de pièges (trait plein) et de pièges profonds (ligne pointillée) [4].	73
Figure V. 1. TPC après excitation pulsée aux températures indiquées d'un échantillon Se-a dopé au Cl de 12,5 ppm.	78
Figure V. 2. TPC après excitation pulsée aux températures indiquées d'un échantillon Se-a dopé au Cl de 67 ppm.	79
Figure V. 3.Spectre d'absorption optique d'un échantillon (Se-a + 67 ppm Cl), mesuré à température ambiante par PDS et CPM [2].	79
Figure V. 4.Dépendance thermique de t^* (la position de la dépression peu profonde, dans des échantillons (Se-a + 12,5 ppm Cl).	80
Figure V. 5.Photocourants (TOF) des trous sous une tension de 5V et des électrons sous une tension de 6V, mesuré sur un échantillon de Se-a d'épaisseur de 10 μm dopé au Cl de 12.5 ppm.	85
Figure V. 6. Photocourant TOF (a) des électrons pour Se-a pur de 4 μm d'épaisseur, (b) des trous pour Se-a pur de 7 μm d'épaisseur. A différentes températures [13].	86
Figure V. 7.Photocourants (TOF) des trous d'un échantillon de Se-a d'épaisseur de 10 μm dopé au Cl de 67 ppm, sous une tension de 7 Volt à différentes températures.	87
Figure V. 8.Photocourants (TOF) des trous d'un échantillon de Se-a d'épaisseur de 10 μm dopé au Cl de 67 ppm, sous différentes tensions à températures ambiante.	88
Figure V. 9.Dépendance de la mobilité des trous en température dans le Se-a dopé.	90
Figure V. 10.Vérification de l'uniformité du champ électrique interne.	91

Liste des tableaux

Tableau III. 1. Résume les propriétés de transport d'un film photoconducteur Se-a stabilisé typique [6].	58
Tableau V. 1. Résultats extraits des traces TOF pour (Se-a + 67 ppm Cl)	89

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les matériaux amorphes ont attiré beaucoup d'attention dans les trois dernières décennies. Dû d'une part à leurs applications industrielles potentielles comme des matériaux appropriés pour la fabrication de différents dispositifs, et d'autre part à leurs complexités au niveau structurelle et au niveau de compréhension de nombreuses propriétés de ces matériaux, qui sont très différentes de celles des matériaux cristallins. Certaines de leurs propriétés sont différentes, même d'un échantillon à un autre de la même matière.

Les domaines des semiconducteurs amorphes (SC-a) sont devenus très attractifs grâce à leurs vastes applications tels que dans le photovoltaïque, xérographie, détecteurs d'images, transistor à couche mince (TFT, Thin Film Transistors, etc.), cristaux liquides. Il est donc mieux de commencer par quelques exemples d'applications réussies [1].

L'électrophotographie (xérographie), un mot grec, qui signifie « écriture sèche » a été l'une des applications les plus importantes de sélénium amorphe (Se-a). Le processus a été démontré par C.F. Carlson et O. Kornei en 1938, et des procédés xérogaphiques modernes (sont de même principe que celles proposées à cette période) ont été proposés par Pai et Springett [2]. Le Hongrois Pal Selényi est le premier qui a proposé le concept du processus photographique dans les années 1930, ses travaux sur l'enregistrement d'images électrostatique ont formé la base de la xérographie. En fait, Selényia publié plusieurs idées fondamentales d'électrographie et produit des copies électrographiques de haute qualité [3]. Plus récemment, Se-a a été remplacé par des polymères organiques pour xérographie (Weiss et Abkowitz, 2006). La raison principale est que les substances organiques sont moins coûteuses [4].

Comme le Se-a est un photoconducteur très sensible, en particulier aux rayons X, en raison de sa masse atomique élevée, il a été possible de réaliser un dispositif d'imagerie à rayons X, à base de ce matériau, destiné à l'exploitation dans le domaine médical. Ainsi ce matériau est un candidat de choix pour la fabrication des détecteurs pour imagerie par rayons X.

Beaucoup de gens reconnaissent l'acronyme DVD (Digital Versatile Disk), Le principe de fonctionnement de base des DVD a d'abord été proposé par Feinleib et al. en 1971 [5], le groupe Panasonic a utilisé dans la fabrication des DVD le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (connu sous le nom GST) au Japon en 1991 [6]. Le fonctionnement de DVD repose sur le changement de phase optiquement induit (et par conséquent sur la variation du coefficient de réflexion) entre les phases amorphe et cristalline. Utilisant le GTS, la réécriture sur les DVD peut être effectuée plus d'un million de fois, avec un temps de cristallisation de moins de 50 nanosecondes réalisées au cours de chaque processus de réécriture. Actuellement le système DVD a une capacité de

mémoire supérieure à 50 Go par disque en utilisant un semiconducteur à laser bleu [1]. Dans de future proche, des mémoires PRAM utilise la propriété du verre de chalcogène (qui le fait basculer de la forme cristalline à la forme amorphe sous l'effet de la chaleur) seront disponibles sur le marché. En outre, les matériaux à changement de phase offrent une voie prometteuse pour la réalisation pratique de nouvelles formes d'usage général comme l'interface Neuronale Directe - aussi appelée IND ou BCI (Brain-Computer Interface : Interface Cerveau-Ordinateur) qui est une interface de communication directe entre un cerveau et un dispositif externe (un ordinateur, un système électronique, etc.). Ces systèmes peuvent être conçus pour assister, améliorer ou réparer des fonctions humaines de cognition ou d'action défaillantes [7].

Les solides amorphes sont des systèmes désordonnés typiques. Deux classes de désordre peuvent être définies, à savoir, le désordre de la composition comme on le voit dans les alliages cristallins binaires et le désordre topologique comme on le voit dans les liquides. Les solides amorphes ont un désordre topologique. Cependant, l'ordre à courte distance, c'est-à-dire la liaison chimique des atomes constitutifs, existe dans les SC-a. Les fluctuations spatiales des longueurs de liaison, des angles de liaison et des angles dièdral, donnent lieu à des états de queue dans la bande interdite, c'est-à-dire au-dessous du bord de la bande de conduction et dessus de la bande de valence. Dans ce cas, on limite les bandes étendues (conduction et valence) par les bords de mobilité. Ces bords sont les frontières entre les états délocalisés et localisés. Ces limites sont introduites par le désordre ; c'est ce qu'on appelle la localisation d'Anderson. Dans un réseau amorphe, l'ordre traditionnel n'existe pas, donc la théorie de Bloch des solides cristallins n'est pas applicable, mais le modèle de liaisons fortes, l'approximation de Hartree-Fock ou la méthode de la fonctionnelle de densité peuvent être appliqués pour comprendre les propriétés électroniques des semi-conducteurs amorphes.

Bien que les considérations ci-dessus reposent sur un réseau aléatoire continu, les échantillons réels ont une structure différente d'un réseau aléatoire idéal, c'est-à-dire que la coordination des atomes constitutifs dévie de la coordination normale suivant la règle 8-N, où N indique le numéro de colonne correspondant dans le tableau périodique. Ici, nous considérons les éléments uniquement dans les colonnes IV à VI du tableau périodique. Une règle supplémentaire peut être donnée comme suit: $Z = N$ si $N < 4$, Z (la valence). Par exemple, la coordination normale du silicium amorphe est quadruple, mais des atomes de silicium coordonnés trois fois sont également présents, ce sont les défauts structuraux. Pour le Se-a, puisque la coordination normale est double, les défauts structuraux sont des atomes de sélénium

coordonnés une fois et trois fois. Les queues de bande et les défauts structurels affectent les propriétés optiques et électroniques des SC-a. Il est donc très important d'élucider les structures électroniques de ces états afin de comprendre ces propriétés.

Le problème posé dans ce travail est que Se-a pur n'est pas stable et tend à se cristalliser au cours du temps, ce phénomène devient plus rapide à des températures près de la température ambiante ($\sim 40^\circ\text{C}$). L'ajout de l'arsenic en petites quantités au sélénium, moins de 1%, d'une part, durcie le matériau et arrête le processus de la cristallisation, mais d'autre part affecte les propriétés de transport par la diminution de temps de vie des trous. Ce fait est compensé par l'addition de quelques ppm du chlore [4, 5]. Le mécanisme de cette compensation n'est pas encore bien compris. L'objectif de cette thèse est de mieux éclaircir ce mécanisme de compensation. Pour cela on a analysé l'effet des ajouts du Cl sur les propriétés de transport dans Se-a.

Dans cette thèse, et dans un **premier chapitre**, nous abordons cette importante classe de matériaux, leur préparation, leur structure atomique et électronique. En raison de l'absence de l'ordre et la périodicité à longue distance contrairement aux solides cristallins, la détermination de la structure est très difficile, C'est pourquoi des études de modélisation sont nécessaires. Dans le premier chapitre nous avons examiné brièvement quelques études de modélisation appliquées aux semiconducteurs typiques.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des propriétés électroniques des SC-a en particulier les chalcogènes. Nous avons abordé en premier lieu le modèle de transport électronique assuré par les porteurs de charge dans les états étendus dans la bande de valence et de conduction, dans les états localisés des queues de bandes et dans les états localisés au voisinage de niveau de Fermi. Pour les chalcogènes amorphes (Ch-a), nous avons détaillé le mécanisme de transport électronique en basant sur les trois importants paramètres électriques susceptibles de caractériser SC-a : conductivité continue et photoconductivité, pouvoir thermoélectrique et conductivité alternative. Et comme les propriétés électroniques sont fortement sensibles à la nature et la densité des défauts neutres et chargés dans un tel SC-a, un aperçu a été inséré, à la fin du deuxième chapitre, sur la nature des défauts dans les SC-a, en particulier le cas de Se-a, ainsi que les différentes techniques qui permettent de fournir des informations sur la nature et la densité des défauts.

Le cœur de ce travail s'appuie sur la description de phénomène de transport dans l'un des meilleurs candidats pour les applications précédentes. **Le chapitre 3** introduit le matériau sur lequel est basé ce travail ainsi que sa structure et ces propriétés optiques et électroniques.

Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est d'offrir une ouverture plus large sur le mécanisme de transport dans Se-a pure et stabilisé, contrôlé par un processus de piégeage introduit par les défauts de coordination et de désordre,

Le chapitre 4 est consacré d'une part à la présentation des principales techniques expérimentales de préparation et de caractérisation des SC-a, en particulier le Se-a, et d'autre part notre procédé d'élaboration des échantillons de Se-a pur et dopé par des diverses quantités de Chlore de l'ordre de quelque ppm. Ainsi que les techniques de mesure de photocourant pour fournir des informations sur la durée de vie et la mobilité des porteurs de charge. Des échantillons, de sélénium pur et dopé par 12.5 ppm et 67 ppm du Chlore ont été préparés en couches minces de 10 à 20 μm d'épaisseur. Un flash lumineux est absorbé par l'échantillon pour créer les paires électrons trous. L'application d'un champ électrique induit un courant électrique assuré par les trous le long de l'épaisseur de l'échantillon. Les mesures des photocourants des porteurs majoritaires (trous), ont été effectuées sur les échantillons à différentes températures et sous différents champs électriques utilisant des techniques courantes et efficaces : PhotoCourant Transitoire (TPC) et la Photoconductivité transitoire à temps de vol (TOF), puis, ces mesures sont comparées par celles du Se-a pur.

Dans le **dernier chapitre** nous avons traité les traces des photocourants mesurés par TPC et TOF dans le but d'obtenir une idée claire sur l'effet des ajouts du chlore qui affectent la durée de vie et la mobilité des porteurs de charge. Ce travail met l'accent sur les différentes observations expérimentales originales apportées par les courbes TPC et TOF. Dans ce dernier chapitre nous montrons la faisabilité de dopage extrêmement faible, de l'ordre de quelque ppm, permettant de compenser les effets indésirables causés par l'ajout de l'Arsenic.

Ce travail de thèse a abouti à des résultats innovants, concernant le mécanisme de stabilisation après des ajouts de chlore dans le Se-a pure de point de vue de transport électronique. Ce manuscrit n'a pas la prétention de répondre de manière exhaustive à toutes les questions posées par les observations expérimentales, en particulier le mécanisme de compensation des effets entre le Chlore et l'Arsenic, mais j'espère apporter le plus d'éclaircissement possible sur l'effet du Chlore sur les propriétés électroniques de sélénium amorphe pure.

CHAPITRE I

Physique des semiconducteurs amorphes

Chapitre I. Physique des semiconducteurs amorphes

Les SC-a sont utilisés pour la fabrication de nombreux dispositifs optoélectroniques. Le Silicium amorphe et ses alliages sont probablement les SC-a les plus largement utilisés pour la fabrication de cellules solaires à film mince, de transistors à film mince et d'autres dispositifs optoélectroniques. Les Ch-a sont utilisés dans la fabrication de disques de stockage à mémoire, etc. Les semi-conducteurs cristallins sont également utilisés pour fabriquer ces dispositifs, mais habituellement ces dispositifs sont plus efficaces, stables et coûteux. Bien que l'une des formes amorphes du solide soit le verre, bien connu et bien utilisé par les humains depuis de nombreux siècles, l'utilisation des semiconducteurs pour la fabrication des dispositifs électroniques n'a commencé qu'au début des années 1960, bien après les développements technologiques des matériaux cristallins. De même, il y a une tendance générale à appliquer la théorie développée pour les matériaux cristallins pour comprendre de nombreuses propriétés des solides amorphes et souvent cela fonctionne au moins qualitativement. Cela est généralement difficile, puisque la théorie de la structure cristalline est très avancée ; tout ouvrage de la physique du solide ou de la matière condensée traite principalement de la théorie des matériaux cristallins. D'autre part, la théorie des systèmes amorphes est relativement difficile, car certaines des techniques de simplification applicables pour obtenir des résultats analytiques dans des cristaux ne peuvent pas être appliquées à des structures amorphes.

I.1. Structure cristalline et amorphe

Il existe une confusion dans la littérature scientifique concernant les termes «non cristallin», «amorphe», «vitreux», «aléatoire», «désordre», «liquide» et même «cristallin». La question que nous posons est de savoir si une structure atomique est cristalline ou non cristalline. Un cristal parfait est celui dans lequel des atomes ou des groupes d'atomes sont disposés périodiquement en trois dimensions et ont une étendue infinie. Cette définition de la structure atomique nous fournit des théories, des approximations et des méthodes simples pour calculer diverses propriétés physico-chimiques d'une telle matière condensée. Malheureusement, ces méthodes sont inutiles dans le cas amorphe. Les cristaux réels ont non seulement une taille finie, mais ils contiennent aussi des imperfections telles que des lacunes, des atomes interstitiels, des dislocations, des impuretés et des distorsions associées à la surface. De plus, à température finie, le mouvement aléatoire des atomes autour de leur position d'équilibre détruit la périodicité parfaite dans le cristal. Ces défauts provoquent une distorsion dans le réseau cristallin, mais nous ne considérons pas de tels cristaux comme des solides amorphes [1].

Jusqu'en 1992, un cristal a été défini par l'Union internationale de cristallographie comme "une substance, dans laquelle les atomes, les molécules ou les ions constitutifs sont groupés dans un motif tridimensionnel répété régulièrement ordonné." En 1984, Shechtman et *al.* [8] ont publié un article sur des alliages d'Al rapidement solidifiés avec (10-14%) de Mn possédant une symétrie icosaédrique en combinaison avec un ordre à longue distance; ceux-ci ont été nommés quasi-cristaux. Depuis cette découverte, des centaines de matériaux ayant des structures atomiques similaires ont été synthétisés en laboratoire. L'Union Internationale de Cristallographie a dû modifier leur déclaration, et la définition nouvelle et plus large d'un cristal est devenue : «tout solide ayant un diagramme de diffraction essentiellement discret.» Maintenant, les matériaux amorphes peuvent être définis comme suit: Les matériaux amorphes sont en phase condensée et ne possèdent pas de périodicité à longue distance. Ils n'ont pas de diagramme de diffraction essentiellement discret. » [1]

Dans cette terminologie, l'ensemble des matériaux amorphes a un sous-ensemble fondamental appelé les verres. Un verre est un solide amorphe qui présente une transition vitreuse. Si un liquide est refroidi très rapidement de sorte que la cristallisation est dépassée, alors une structure désordonnée peut être obtenue. Cette phase condensée désordonnée est connue sous le nom de verre. La transformation d'une phase de fusion en une phase vitreuse est une transition où on observe une discontinuité dans les variables thermodynamiques du second ordre, telles que la capacité calorimétrique à pression constante.

Il convient de noter que la compréhension scientifique des propriétés des matériaux non-cristallins à l'état solide reste loin derrière celle dans les matériaux cristallins. Pourquoi la science des matériaux amorphes a-t-elle été immature ? La raison est simple ; dans les monocristaux, la physique fondamentale traite des problèmes d'un ou quelques particules, mais la physique non-cristalline doit traiter des problèmes de plusieurs particules. En physique cristalline, nous déterminons d'abord la structure atomique en utilisant des expériences de diffraction, définissant la cellule unitaire, puis essayons de relier les propriétés macroscopiques observées à la structure en utilisant le principe de périodicité. Dans de nombreux cas, l'approximation à un électron peut fournir des informations fondamentales et fiables. Mais, pour un matériau non cristallin, nous ne pouvons pas définir la cellule unitaire. Nous devons considérer toute la structure du réseau comprenant 10^{22-23} atomes /cm³, ce qui est en principe impossible [9]. En outre, nous ne pouvons pas encore identifier la structure désordonnée. Nécessairement, nous devons suivre quelques approximations, mais pour l'approximation, aucune méthode principale (telle que l'approximation à un électron et le formalisme de la

fonction de Bloch) n'a été disponible. Au lieu de cela, nous pouvons utiliser des méthodes de simulations sur ordinateur, qui ne sont pas simples.

I.2. Variété structurale des chalcogènes amorphes

Il existe de nombreux types de chalcogènes amorphes [10,11], nous pouvons classer les chalcogènes amorphes en élémentaires, binaires, ternaires, etc., et les alliages peuvent être divisés en compositions stœchiométriques (As_2S_3 , $GeSe_2$) et non stœchiométriques (S-Se, As-Se).

I.2.1. Élémentaire

Plusieurs allotropes moléculaires sont connus pour le Silicium (S). Parmi ceux-ci, le plus stable semble être des molécules de cycle S_8 (figure I.1.b). Cependant, les petites molécules en forme de disques peuvent être régulièrement groupées, qui sont facilement cristallisées. La phase cristalline de S, qui est composée de chaînes, est obtenue lorsque la polymérisation est déroulée au-dessus de $\sim 160^\circ C$, est trempée à des températures inférieures à la température de transition vitreuse de $-30^\circ C$ [12]. Les films de Silicium amorphe peuvent être préparés par évaporation sous vide sur des substrats refroidis [13].

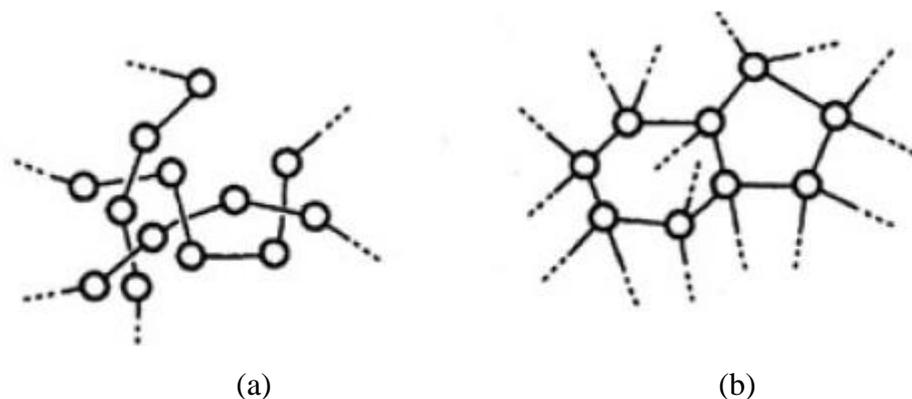


Figure I. 1. Structure amorphe : (a) Structure de Se, (b) structure de Si. [13]

Le sélénium (Se) est le seul chalcogène élémentaire disponible à température ambiante [14]. La structure cristalline est la plus simple, constituée principalement de chaînes Se-Se enchevêtrées (figure I.1.a). De plus, en fonction des procédures de préparation, nous pouvons remarquer l'apparition de petites quantités de molécules de cycle Se_8 . Notez que la structure stable de sélénium cristallin (Se-c) est composée de chaînes hélicoïdales alignées, comme le

montre la figure I.2 L'avantage majeure de ces matériaux est ses propriétés photoconductrices particulières.

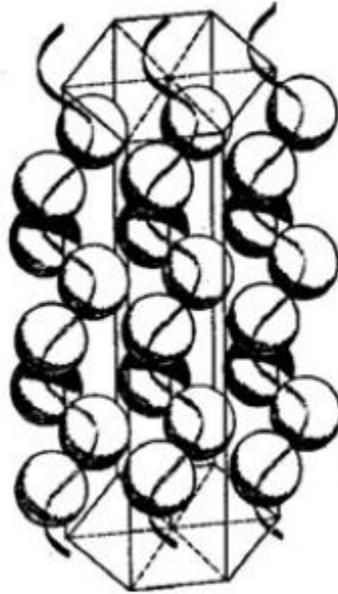


Figure I. 2. Structure atomique de chaînes hélicoïdales alignées de Se-a. [13]

Le tellurure (Te) est beaucoup plus métallique, ayant moins de liaisons chimiques directionnelles. Par conséquent, le matériau risque de cristalliser et le verre en masse ne peut pas être préparé [15]. Les études sur Te amorphe pur sont rares [16].

I.2.2. Binaire

Les alliages binaires, qui ont été largement étudiés, sont $\text{As}_2\text{S}(\text{Se})_3$ (figure I.3). Ces verres stœchiométriques sont relativement covalents et stables, avec des gaps optiques de $\sim (2.4 - 1.8 \text{ eV})$ et les températures de transition vitreuse autour de $\sim 200^\circ\text{C}$ [10]. Le nombre moyen de coordination atomique est de 2.4, ce qui est supposé être un bon signe de stabilité des verres. Electriquement, As_2S_3 est un bon isolant, et As_2Se_3 est semiconducteur. D'autre part, As_2Te_3 est un conducteur et susceptible de cristalliser, en raison de liaisons métalliques moins directionnelles de Te, de sorte que les études sur les formes amorphes sont peu nombreuses.

Les études expérimentales sur $\text{GeS}(\text{Se})_2$ semblent être moins nombreuses que celles sur $\text{As}_2\text{S}(\text{Se})_3$. La raison est que la préparation des verres de $\text{GeS}(\text{Se})_2$ est plus difficile que celle de $\text{As}_2\text{S}(\text{Se})_3$, cette difficulté est liée à un nombre de coordination moyen plus élevé de 2.67, en plus, l'évaporation thermique sous vide du $\text{GeS}(\text{Se})_2$ est plus difficile. Certains chercheurs utilisent la pulvérisation radiofréquence [17].

Les études sur d'autres alliages binaires, y compris les compositions non stœchiométriques, sont encore moins nombreuses. Pour les verres $\text{As}(\text{Ge})\text{-S}(\text{Se},\text{Te})$, il est intéressant de noter que le sélénium a les plus grandes régions vitreuses. Cette caractéristique peut être attribuée aux liaisons hétéropolaires covalentes et aux tailles de cations-anions similaires dans les systèmes sélénium.

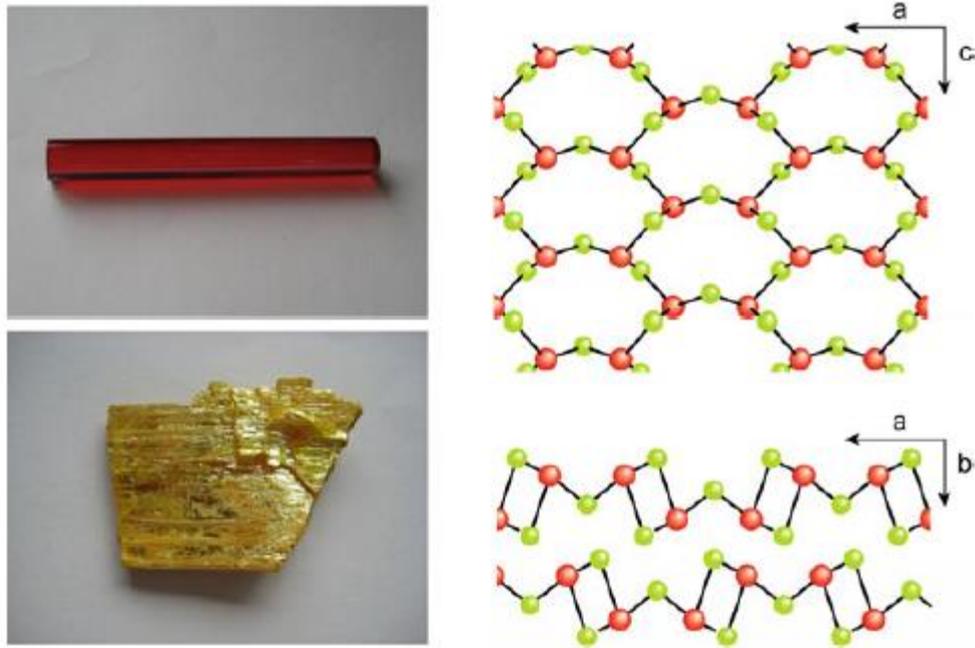


Figure I. 3. Une tige de verre As_2S_3 ($E_g \sim 2.4$ eV et $T_g \sim 200^\circ\text{C}$) (en haut à gauche), un échantillon d'expérience ($E_g \sim 2,6$ eV et $T_m \sim 300^\circ\text{C}$) (en bas à gauche) et sa structure atomique orthogonale à l'axe b (en haut à droite) et à l'axe c (en bas à droite). [1]

I.2.3. Ternaire

Pour les alliages ternaires, on peut envisager plusieurs types de systèmes : le mélange de chalcogènes S-Se-Te, le système de mélange d'anions tel que As-S-Se et le système de mélange de cations tel que Ge-Sb-Te. Les études sur les chalcogènes ternaires sont relativement limitées, à l'exception de certaines compositions comme [18]:

- Les films Ge-Sb-Te, ont été largement étudiés dans des applications récentes sur DVD.
- Des chalcogènes ioniques tels que Ga-La-S ont été étudiés en tant que verres hôtes pour le dopage d'atomes de terres rares tels que Er et Pr. Le verre est utilisé pour les amplificateurs de lumière.

- Les chalcogènes Ag et Li tels que Ag-As-S et LiS-SiS₂ suscitent un intérêt considérable en tant que verres conducteurs ioniques.

I.3. Bandes d'énergie et liaisons

Il existe une sorte de hiérarchie dans tous les domaines, mais plus en physique. Comme la théorie des matériaux cristallins a été développée en premier lieu, les gens essaient de comprendre la physique des SC-a en fonction de celle des solides cristallins. Comme indiqué ci-dessus, il est communément établi que les solides amorphes ont principalement trois types de désordre structural, qui n'existent pas dans les solides cristallins. Ce sont:

- Différentes longueurs de liaison.
- Différents angles de liaison.
- Sites sous-coordonnés et sur-coordonnés.

Bien que les longueurs et les angles de liaison variables ne soient généralement pas considérés comme des défauts dans les solides. Cependant, cela ne signifie pas que chaque atome individuel est distribué au hasard dans un matériau amorphe. Par exemple, dans le silicium (Si), comme chaque atome de silicium a quatre électrons de valence pour contribuer à la liaison covalente, qu'il s'agisse de silicium amorphe ou cristallin, ces électrons par atome de silicium doivent être liés de manière covalente et partagés avec les atomes adjacents. Si tous les atomes de Si sont liés de manière covalente, il n'est pas nécessaire que tous les sites atomiques aient le même numéro de coordination 4. Certains sont sous-coordonnés, ce qui signifie qu'un ou plusieurs électrons covalents sur un atome de Si ne peuvent pas former des liaisons covalentes avec les atomes voisins, comme le montre la figure I.4. Ces liaisons non coordonnées sont appelées « liaisons pendantes ». La densité de ce type de liaisons est très faible, ce qui réduit la photoconductivité de matériau, et empêche l'opération de dopage, par conséquent, le Silicium amorphe ne peut pas être utilisé pour la fabrication de dispositifs. En plus des liaisons pendantes, le réseau de ce matériau possède également de nombreuses liaisons faibles et contraintes, qui sont habituellement plus longues qu'une liaison Si-Si entièrement coordonnée. Cette dernière a une longueur de liaison de 2,5 Å, mais une liaison contrainte ou faible peut avoir une longueur de liaison comprise entre 2,5 et 3 Å. Une liaison pendante est considérée comme plus longue que 3Å [19].

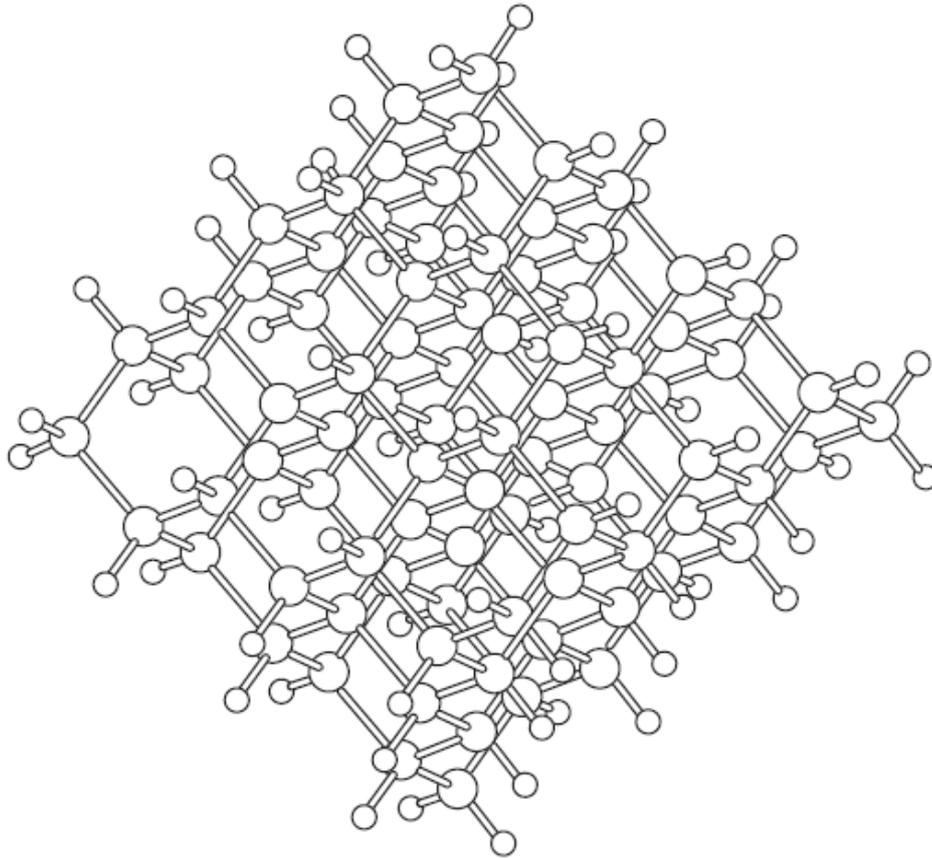


Figure I. 4. Structure du réseau atomique de Si-a montrant les liaisons pendantes. [1]

La présence de liaisons tendues et faibles dans le Si-a Hydrogéné (Si-a :H) donne naissance à ce que l'on appelle des états de queue de bande, que l'on trouve également dans d'autres semiconducteurs et isolants [20]. Un semiconducteur cristallin a des queues de bande de conduction et de valence assez bien définies, et donc un écart d'énergie électronique très bien défini entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction, comme le montre la figure I.5.a. Dans le cas des SC-a, les états de liaison neutre (D^0) se situent au milieu de la bande interdite, et les orbitales liantes et anti-liantes des liaisons faibles se trouvent respectivement au-dessus de la bande de valence et au-dessous des bords de la bande de conduction (figure I.5.b). En plus des états de liaisons pendants neutres, il peut également exister des états de liaisons chargées pendantes. Si l'interaction porteurs-phonons est très forte dans un solide amorphe, alors les états de liaisons pendantes chargées positives (D^+) se situeraient au-dessus de l'état de liaison neutre, mais en-dessous du bord de la bande de conduction. Les états de liaisons pendantes chargées négatives (D^-) se situeraient au-dessous de l'état de liaison neutre, mais au-dessus du bord de la bande de valence. Dans le cas où l'interaction porteur-

phonon est faible, les positions de D^+ et D^- s'inversent sur l'échelle d'énergie. Ces états d'énergie dans les solides amorphes sont des états localisés et tout porteur de charge créé dans ces états sera localisé sur certaines liaisons faibles, tendues ou pendantes. Comme l'élimination de ces états localisés de la bande interdite signifie l'élimination de l'amorphisme d'un solide amorphe, ces états sont inévitables dans les matériaux amorphes. Le point intéressant est que, comme les états de queue de bande se trouvent au-dessus et au-dessous des bords de la bande valence et de conduction respectivement, ces états sont généralement les états d'énergie vides les plus occupés et les plus faibles. Par conséquent, les états de queue de bande jouent le rôle dominant dans la plupart des propriétés optiques et électroniques des SC-a, en particulier dans la région à basse température.

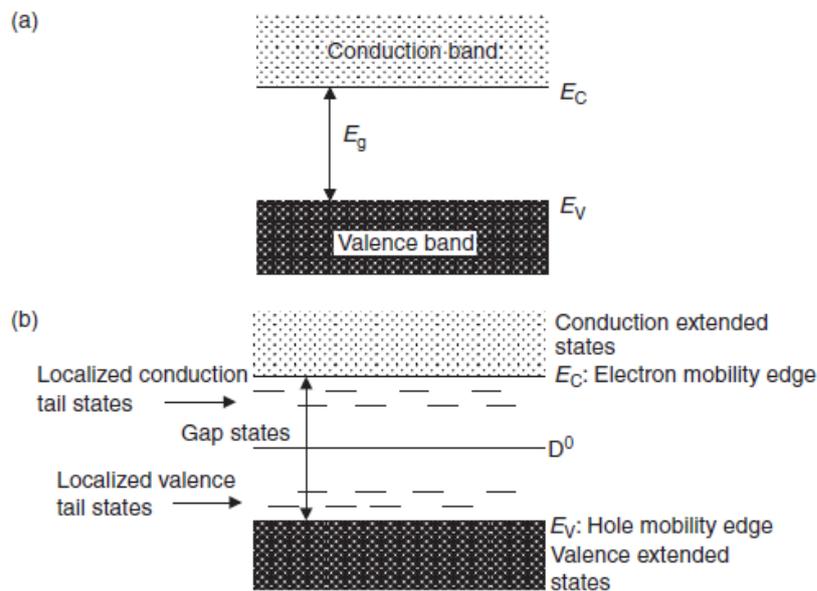


Figure I. 5. (a) Illustration schématique des bandes d'énergie dans les semiconducteurs cristallins. (b) Les états d'énergie dans les solides amorphes.

Compte tenu de la description ci-dessus des états d'énergie électroniques des semiconducteurs / isolants, il est évident qu'ils sont constitués d'états délocalisés comme les bandes de valence et de conduction, communément appelés états étendus et états localisés comme les états de queue et de liaison pendante. Les états étendus se produisent en raison de l'ordre à courte distance, et les états de queue dus au désordre. Il est donc important de présenter des aspects théoriques de l'état étendu et de l'état de la queue.

La théorie des états étendus dans les semiconducteurs est similaire à celle des bandes de valence et de conduction dans les semiconducteurs cristallins dont ces états sont formés par la

liaison covalente des atomes. Seuls les états électroniques supérieurs des atomes individuels participent à la liaison. Commençons par décrire très brièvement la nature de la liaison covalente, puis étendons ce concept pour développer la théorie des états étendus.

I.3.1. Liaison covalente

Dans la liaison covalente, l'interaction entre les atomes voisins les plus proches joue le rôle le plus important [21]. Les caractéristiques essentielles de la liaison covalente peuvent donc être obtenues à partir de la théorie quantique de base de la liaison chimique entre deux atomes (molécule diatomique) avec un seul électron de liaison comme le montre la figure I.6.a. Deux atomes homo-nucléaires situés en A et B à distance R , et leurs fonctions d'onde électroniques, représentant un électron dans l'état le plus haut rempli et avec tous les états du noyau remplis, sont notés respectivement par ϕ_A et ϕ_B . L'hamiltonien de la molécule diatomique peut être écrit comme :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \kappa \left(\frac{Ze^2}{r_A} - \frac{Ze^2}{r_B} + \frac{Z^2 e^2}{R} \right) \quad (\text{I.1})$$

Où Z est le nombre atomique et m_e est la masse électronique. Définissant une orbitale moléculaire ψ comme la combinaison linéaire des fonctions d'onde atomiques, nous pouvons écrire :

$$\psi = c_A \phi_A + c_B \phi_B \quad (\text{I.2})$$

Où c_A et c_B sont les coefficients d'amplitude de probabilité. L'équation de Schrödinger :

$$H\psi = E\psi \quad (\text{I.3})$$

Peut alors être résolu pour calculer E comme :

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi d^3 \mathbf{r}}{\int \psi^* \psi d^3 \mathbf{r}} \quad (\text{I.4})$$

Nous obtenons ainsi E comme :

$$E = \frac{c_A^2 H_{AA} + c_B^2 H_{BB} + 2c_A c_B H_{AB}}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S} \quad (\text{I.5})$$

Avec :

$$H_{AA} = H_{BB} = \int \phi_A H \phi_A d^3 \mathbf{r} = \int \phi_B H \phi_B d^3 \mathbf{r} \quad (\text{I.6})$$

$$H_{AB} = H_{BA} = \int \phi_A^* H \phi_B d^3 \mathbf{r} = \int \phi_B^* H \phi_A d^3 \mathbf{r} \quad (\text{I.7})$$

Et l'intégrale de recouvrement :

$$S = \int \phi_A^* \phi_B d^3 \mathbf{r} \quad (\text{I.8})$$

En minimisant E par rapport à c_A et c_B on obtient deux solutions, E_+ et E_- , pour les valeurs propres d'énergie de l'orbitale moléculaire comme :

$$E_{\pm} = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S} \quad (\text{I.9})$$

Séparés par un gap d'énergie $\Delta E = E_- - E_+$.

Le résultat dérivé de l'équation (I.9) est très bien connu en chimie quantique. Il montre que l'état d'énergie dégénérée de deux atomes isolés se divise en deux niveaux d'énergie lorsque les deux atomes sont réunis pour former une liaison. L'état d'énergie inférieure est appelé état de l'orbitale liante ou état liant et son énergie est inférieure à l'énergie de l'état des atomes individuels isolés, et l'état d'énergie supérieure est appelé l'état de l'orbitale anti-liante ou état anti-liant. L'électron unique occupe l'état liant après la liaison, comme le montre la figure I.6.b. Comme un état électronique peut avoir jusqu'à deux électrons, si les deux atomes contribuent un électron chacun pour la liaison covalente, les deux électrons occuperont l'état liant. Cependant, il est important de noter les deux points suivants.

- Il n'est pas possible d'identifier lequel des électrons, occupant l'orbitale liante, provient de quel atome.
- L'énergie d'interaction, H_{AB} et l'intégrale S de recouvrement dépendent de la distance interatomique R . Si R tend vers l'infini, H_{AB} et S sont nuls. Cela signifie que la séparation d'énergie entre les états liants et anti-liants diminue lorsque la longueur de liaison ou la distance interatomique R augmente.

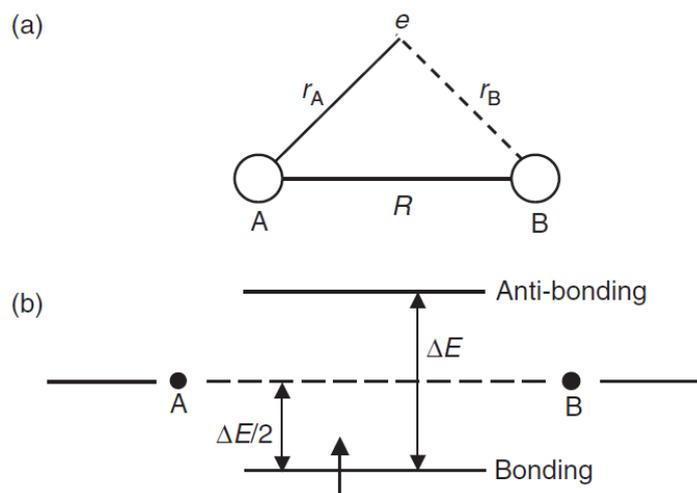


Figure I. 6. (a) Structure d'une molécule diatomique avec un seul électron de liaison covalente entre deux atomes A et B. (b) Orbitales liante et anti-liante de la molécule diatomique.

Un autre aspect important de la liaison chimique doit être noté ici. Pour une molécule diatomique, c_A et c_B sont obtenus du fait que l'électron a une probabilité égale d'occuper chacun des deux atomes. Ceci donne, $c_A = \pm c_B = 1/\sqrt{2}$, ce qui implique qu'après la formation de la molécule diatomique, l'électron passe le même temps sur chacun des deux atomes. La théorie ci-dessus peut être étendue pour déterminer les états d'énergie électroniques dans les solides, qui consistent typiquement en un très grand nombre ($\sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) d'atomes étroitement serrés. Dans ce cas, l'espace entre les orbitales de liantes et anti-liantes est rempli par des états d'énergie très compacts, ($\sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$); un de chaque atome dans le solide. Ainsi, chaque état d'énergie atomique d'un atome isolé est groupé dans une bande d'énergie électronique dans les solides comme décrit ci-dessous.

I.3.2. Bandes d'énergie électroniques

Pour le moment, ne nous préoccupons pas de savoir s'il s'agit d'un solide amorphe ou cristallin. Nous considérons un solide constitué de N atomes dont les électrons de la couche extérieure occupent les états atomiques s et p , par exemple, le carbone avec $2s^2 2p^2$, le silicium avec $3s^2 3p^2$ et le germanium avec $4s^2 4p^2$. Dans ces cas, lorsque les atomes sont rapprochés, le chevauchement des fonctions d'onde électroniques provoque d'abord le chevauchement des bandes s et p pour obtenir une bande d'une capacité de $8N$, ($2N(s)+6N(p)$), électrons occupants. La bande n'est pas entièrement occupée car chaque atome ne contribue que 4 électrons à un total de $4N$ électrons, et donc un solide ainsi formé devrait être un bon conducteur, ce que n'est pas le cas. Cependant, dans cette situation, les atomes de ces solides ne sont pas aussi serrés qu'ils ne le sont dans les systèmes liés d'une façon tétraédrale. Ils se rapprochent encore plus en raison de l'hybridation sp^3 des orbitales supérieures occupées des atomes individuels avec des liaisons covalentes dirigées vers les sommets d'un tétraèdre pour une liaison covalente directionnelle optimale, comme le montre la figure I.7. Ainsi, le nombre de coordination dans ces solides devient 4 et chaque atome peut se lier avec 4 autres atomes dans une structure entièrement coordonnée. Ensuite, la bande d'énergie superposée unique est divisée en deux bandes distinctes, chacune ayant la capacité d'électrons occupant $4N$. La bande inférieure est complètement remplie avec les 4 électrons disponibles par atome de l'hybridation sp^3 dans ces solides et la bande d'énergie supérieure reste complètement vide. Les deux bandes sont séparées par un gap d'énergie, qui dépend des distances interatomiques comme le montre la figure I.8. Selon la valeur du gap d'énergie, un solide ainsi formé se comportera soit comme un isolant, comme le carbone (diamant) soit comme un semiconducteur, comme Si et Ge. La distance interatomique dans Si et Ge est plus grande que celle dans le carbone à l'équilibre, ce qui

entraîne un gap d'énergie plus faible dans ces solides que dans le diamant. À cet égard, la valeur du gap d'énergie dans ces solides a la même caractéristique que celui entre les orbitales liante et anti-liante obtenu à partir de l'équation. (I.9) [22].

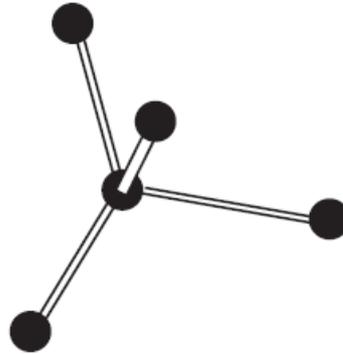


Figure I. 7. Liaison covalente directionnelle tétraédrique dans des systèmes hybrides sp^3 .

La description ci-dessus de la formation des bandes d'énergie est la même pour les solides cristallins et amorphes et, par conséquent, l'existence de bandes d'énergie n'est pas une conséquence de la symétrie de la translation. La fonction d'onde électronique d'un solide ainsi formé, donnée par l'équation (I.2), peut-être écrite sous la forme :

$$\psi = \sum_n C_n \phi_i(r - r_n) \quad (\text{I.10})$$

Où $\phi_i(r - r_n)$ est la fonction d'onde électronique du $i^{\text{ème}}$ état d'un atome situé en r_n et C_n est le coefficient de la dilatation linéaire. En principe, la fonction d'onde dans l'équation (I.10) s'applique aux solides amorphes et cristallins. Cependant, en raison de la symétrie de la translation dans les solides cristallins, le coefficient de dilatation C_n a une expression analytique donnée par :

$$C_n = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ikr_n} \quad (\text{I.11})$$

Où k est le vecteur de réseau réciproque, qui est bien défini et considéré comme un bon nombre quantique seulement dans les solides cristallins. Dans les solides amorphes, l'absence de l'ordre à longue distance ne permet pas d'écrire le coefficient de dilatation linéaire comme dans l'équation (I.11). On peut noter que cette équation donne également une probabilité égale pour qu'un porteur de charge soit localisé sur chaque site atomique, comme dans le cas de la molécule diatomique décrite ci-dessus. Ainsi, même si l'on considère des systèmes à courte

portée, un porteur de charge dans une liaison covalente va être délocalisé entre ses voisins les plus proches, c'est-à-dire qu'il passera le même temps sur chacun des atomes liés voisins.

Le point intéressant est qu'en utilisant l'expression de C_n dans l'équation (I.10), nous obtenons la fonction d'onde électronique pour un solide cristallin dans l'espace du vecteur k de réseau réciproque sous la forme de fonctions de Bloch, puis les bandes d'énergie électroniques sont également obtenues comme une fonction de k . La bande d'énergie la plus basse est appelée bande de valence et la bande la plus haute est la bande de conduction, séparée par un gap d'énergie, qui dépend donc de k . Cela donne lieu à deux types de solides cristallins. Celui dans lequel le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction correspondent à la même valeur de k , est appelé un solide de bande interdite directe, et l'autre sans une telle occurrence est un solide de bande interdite indirecte. Pour les semiconducteurs, nous utilisons habituellement les termes semiconducteurs directs et indirects. Toute transition de la bande de valence à la bande de conduction doit obéir à la conservation de l'impulsion dans un solide cristallin, généralement appelé k -conservation.

En revanche, dans le cas des solides amorphes, nous ne pouvons pas faire une distinction entre les semiconducteurs en basant sur la valeur de k . Il n'y a pas de k associé aux états d'énergie dans les solides. Ainsi, l'interaction avec tant d'autres atomes dans les solides est à l'origine de la formation des états quasi-continus. Le gap d'énergie se produit en raison des niveaux d'énergie discrets des atomes, qui sont les constituants de chaque solide. Cependant, en raison de la dépendance, connue depuis longtemps, des bandes d'énergie sur le vecteur de réseau réciproque dans les solides cristallins, il était très étonnant la découverte d'un gap d'énergie dans les solides amorphes, qui n'a pas de vecteur de réseau réciproque bien défini. Cela est resté le cas jusqu'à ce que Weaire (1971) montre, en utilisant une approche de liaison étroite semblable à la liaison chimique et en considérant seulement l'interaction du plus proche voisin, qu'il existe une discontinuité de la densité des états dans les solides tétraédriques, séparant les bandes de valence et de conduction. Néanmoins, comme ces états quasi-continus dans les solides amorphes ne dépendent plus de k , c'est une bonne raison de les distinguer des bandes d'énergie cristalline. Pour cette raison, les termes des états étendus de valence et de conduction seront utilisés pour les solides amorphes à la place des bandes de valence et de conduction, qui sont utilisées pour les solides cristallins. Dans les semiconducteurs, les états étendus de valence assurent la conduction par trous, et celle de conduction assurent la conduction par électrons [23].

Dans tout solide, comme les atomes individuels ont un nombre fixe d'électrons de liaison, dans la forme amorphe, on ne peut pas s'attendre à ce qu'il soit très différent en termes de distances interatomiques de ceux de la forme cristalline. Il est donc naturel d'avoir des états électroniques similaires dans les deux cas. Cependant, la symétrie translationnelle idéale n'existe pas dans le solide amorphe. La largeur des états étendus dans les SC-a dépend principalement de l'énergie d'interaction du plus proche voisin, qui est presque la même que dans les solides cristallins. Pour ces raisons, on peut s'attendre à ce que les propriétés optiques et électroniques des SC-a provenant de leurs états étendus soient très proches de celles des SC-c provenant de leurs bandes d'énergie.

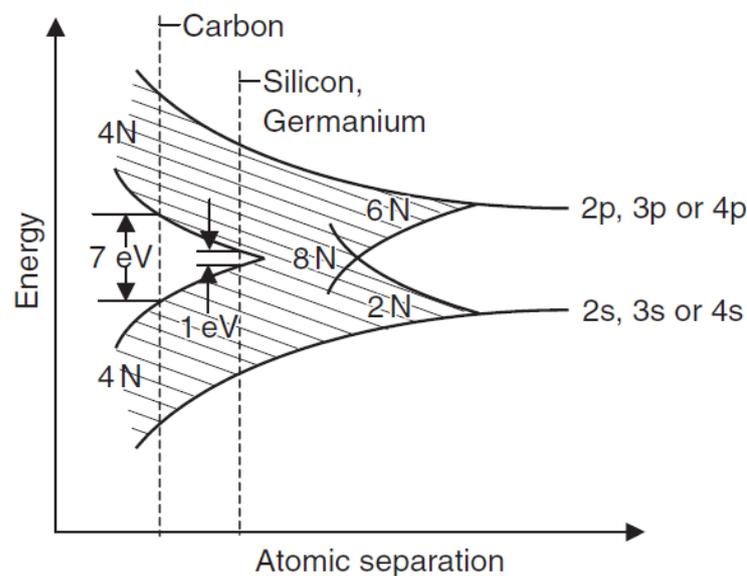


Figure I. 8. Structure de bande pour C, Si et Ge. La bande combinée $ns + np$ se divise en deux bandes en raison de l'hybridation sp^3 (liaison tétraédrique) [1].

La distance interatomique dans le carbone correspond à une bande interdite très large donc c'est un isolant; Ge et Si sont des semiconducteurs parce que leurs bandes interdites sont faibles.

I.3.3. Bord de mobilité et liaison pendante

En plus des liaisons covalentes entièrement coordonnées, comme indiqué ci-dessus, les SC-a ont également de nombreuses liaisons faibles et même non coordonnées (pendantes). Les états liants et antiliants des liaisons faibles et tendues se situent respectivement à proximité des bords d'états étendus de valence et de conduction, car ces liaisons ont des longueurs relativement plus grandes que celles donnant lieu aux états étendus. Ceci est évident à partir de

l'équation (I.9), qui montre que le gap d'énergie entre les états liant et anti-liant diminue si la distance entre les atomes liés augmente. Il est également en accord avec la figure I.8, qui montre que pour une plus grande séparation entre les atomes, la bande d'énergie interdite, qui est similaire à la séparation entre les états liant et anti-liant, sera plus petite. En plus des liaisons covalentes entièrement coordonnées, comme indiqué ci-dessus, les SC-a ont également de nombreuses liaisons faibles, contraintes et même non coordonnées (pendantes). Ainsi, la présence des états de liaison faibles et contraints engendre ce que l'on appelle des états de queue de bande dans le gap d'énergie et à proximité des bords d'états étendus dans les SC-a, ces états sont des états localisés.

Dans les solides amorphes, en principe, tous les états sont localisés, y compris les états étendus, parce que les fonctions propres ne peuvent pas être écrites en utilisant le coefficient d'amplitude de probabilité C_n donné dans l'équation (I.11). Cependant, la différence d'énergie entre deux états successifs est si négligeable que les états étendus forment un quasi-continuum. En ce sens, les états étendus peuvent être considérés comme des états délocalisés, parce que les transitions de l'un à l'autre sont faciles, bien qu'elles ne soient pas aussi faciles que dans les solides cristallins. C'est une autre raison pour laquelle les SC-a, comme le Si-a et le Ge-a, ne présentent généralement pas une bonne mobilité des porteurs contrairement à leurs formes cristallines. D'autre part, comme la concentration des liaisons faibles ou tendues est généralement relativement plus faible, les états de queue résultants peuvent ne pas former de quasi-continuum, restant localisés.

Le bord séparant les états étendus de conduction et les états de queue est appelé le bord de mobilité. Comme les états de queue sont des états d'énergie localisés, aucune conduction ne devrait se produire lorsque des électrons excités occupent ces états. Par conséquent, en 0 K seule la conduction peut se produire lorsque les électrons excités sont dans les états étendus au-dessus des états de queue de conduction, ce qui définit le bord de mobilité, c'est-à-dire, le bord d'énergie au-dessus duquel la conduction électronique peut se produire à 0 K [24]. De même, on peut définir un bord similaire séparant les états étendus de valence des états de queue de valence. Il y a donc deux bords de mobilité, un bord de mobilité électronique au bas des états étendus de conduction et un bord de mobilité de trou au sommet des états étendus de valence.

Les liaisons pendantes contribuent à des états non liés et, par conséquent, elles peuvent être considérées comme équivalentes aux états des atomes isolés, qui se trouvent au milieu des états d'énergie liant et anti-liant, comme le montrent les figures I.6 (b) et I.8. En conséquence, dans les solides amorphes dont des électrons externes occupent les états de types ns^2np^2 , les

états de liaison pendante se situent au milieu du gap d'énergie entre les bords des états étendus de valence et de conduction. La densité d'états typique des SC-a est illustrée à la figure I.9, ce qui indique clairement que le gap d'énergie dans les SC-a n'est pas aussi bien défini que dans les SC-c en raison de la présence d'états de queue.

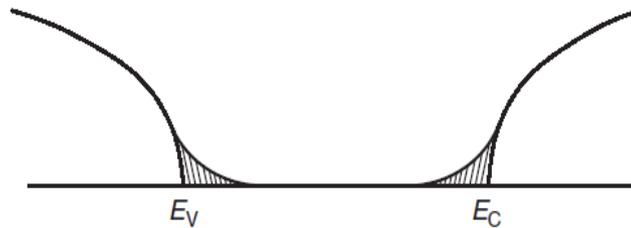
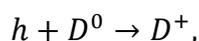
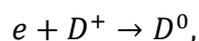
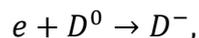


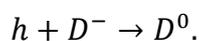
Figure I. 9. Illustration schématique de la densité des états dans un a-SC.

L'effet de la présence de liaisons pendantes sur les propriétés électroniques et optiques des SC-a peut-être très important, en fonction de leur nombre, car ces liaisons empêchent la conduction électronique. Par exemple, le Si-a pur a une très forte densité de liaisons pendantes, ce qui l'empêche de se doper et d'avoir une photoconductivité [20]. Ces liaisons pendantes doivent être réduites en nombre ou pacifiées par hydrogénation pendant le dépôt, avant que le matériau puisse présenter des caractéristiques appropriées pour la fabrication du dispositif [25].

Il y a trois sortes de liaisons pendantes possibles : neutre, positivement chargée et négativement chargée, notées habituellement par D^0 , D^+ et D^- , respectivement. L'état d'énergie de la liaison pendante D^0 se situe au milieu du gap d'énergie et celui de D^- et D^+ dépend du fait qu'un matériau a U -négatif ou positif (cette caractéristique sera détaillé dans la section II.4). Dans les matériaux avec U -négatif, résultant de l'interaction forte charge-phonon, les états d'énergie de D^+ et D^- se trouvent respectivement au-dessus et au-dessous des états D^0 . Ceci est inversé dans les matériaux avec une interaction U -positive ou une faible interaction charge-phonon. Les porteurs de charges libres ou excités peuvent être captés par ces liaisons pendantes selon les procédés suivants :



et



En conséquence, comme les électrons et les trous peuvent être capturés par des liaisons pendantes, ces liaisons agissent comme des centres de piégeage et de recombinaison pour les porteurs de charge et réduisent la photoconductivité des matériaux. Les procédés ci-dessus suggèrent également que pour tout matériau contenant D^0 , D^+ et D^- , lorsqu'il est exposé à des photons d'énergie égale ou supérieure au gap d'énergie, le nombre de ces liaisons pendantes préexistantes sera modifié. Les paires électron-trou excitées seront capturées, changeant un type de liaison pendants en un autre. Cependant, comme le nombre d'électrons et de trous photoexcités est le même et que les deux ont une probabilité égale d'être capturé, le nombre total de liaisons pendantes préexistantes peut ne pas changer en raison d'une photoexcitation. C'est l'état actuel de la compréhension des liaisons pendantes dans les SC-a.

I.4. Structure des semiconducteurs amorphes

L'étude et la compréhension fondamentale des propriétés de la matière condensée, qu'il soit électronique, optique, chimique ou mécanique, exige une connaissance détaillée de sa structure microscopique. La structure d'un solide cristallin est déterminée par l'étude de sa structure au niveau de la maille unitaire, alors elle est dans son ensemble déterminée par l'empilement de mailles élémentaires, ce qui n'est pas le cas dans les solides amorphes. En raison de l'absence de l'ordre et la périodicité à longue distance contrairement aux solides cristallins, la détermination de la structure est très difficile.

Les premiers travaux bien connus sur la structure de SC-a étaient celles de diffraction d'électrons sur des carbones amorphes. Pratiquement, depuis la fin de 1960, SC-a sont devenus des matériaux populaires, des techniques de diffraction différentes, en utilisant des électrons, des rayons X ou des neutrons peuvent être utiles pour fournir des informations structurales. Parmi ceux-ci la technique de diffraction des neutrons peut être la meilleure, même pour des échantillons de grandes dimensions [26].

I.4.1. Fonction de distribution radiale (RDF)

Les mesures de diffraction donnent le facteur de structure $F(K)$ où K le vecteur de diffusion, la transformée de Fourier de $F(K)$ produit la RDF. Les mesures de cette fonction montrent que la structure de nombreuses solides amorphes est non aléatoire et il y a un degré considérable d'ordre local (à courte distance) malgré l'absence d'ordre à longue distance [27].

La RDF est définie comme étant le nombre d'atomes se trouvant entre r et $r + dr$ du centre d'un atome d'origine arbitraire et est donnée par :

$$J(r)dr = 4\pi r^2 \rho(r)dr \quad (\text{I.12})$$

où la fonction de densité $\rho(r)$ est une fonction de corrélation de paires atomiques. Comme le montre la figure I.10, $\rho(r)$ présente un comportement oscillatoire, car les pics de la fonction de probabilité représentent des séparations interatomiques moyennes.

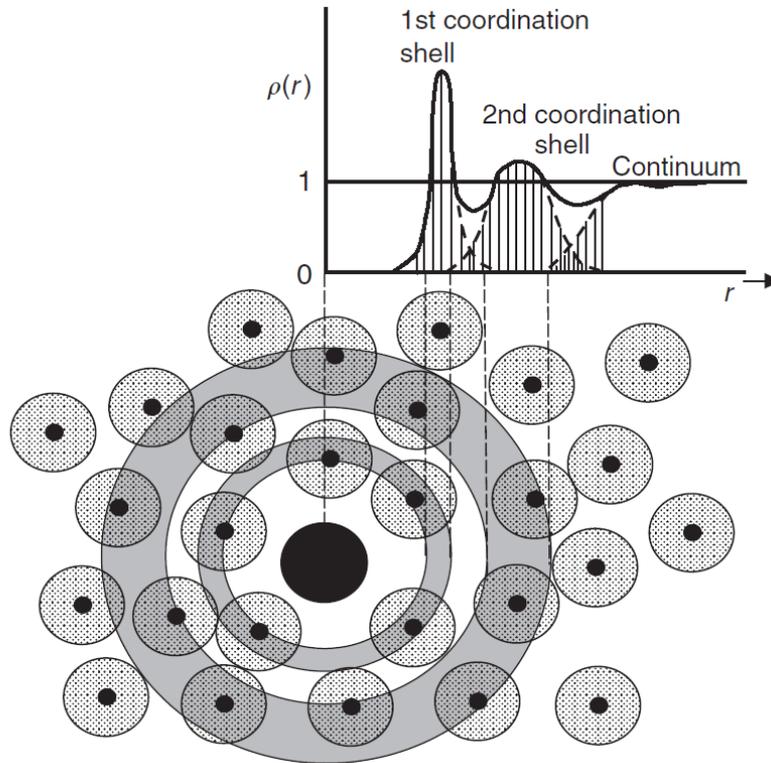


Figure I. 10. Illustration schématique de l'origine structurale de certaines caractéristiques de la fonction de distribution radiale (RDF) [28]

La RDF oscille donc autour de la parabole de densité moyenne donnée par la courbe $4\pi r^2 \rho_0$. Comme le montre la figure I.11, la position du premier pic dans la RDF produit la longueur de liaison moyenne avec le premier proche voisin r_1 et la position du second pic donne la distance r_2 avec le deuxième proche voisin. La connaissance de r_1 et r_2 donne l'angle de liaison θ comme :

$$\theta = 2 \sin^{-1} \left(\frac{r_2}{2r_1} \right) \quad (\text{I.13})$$

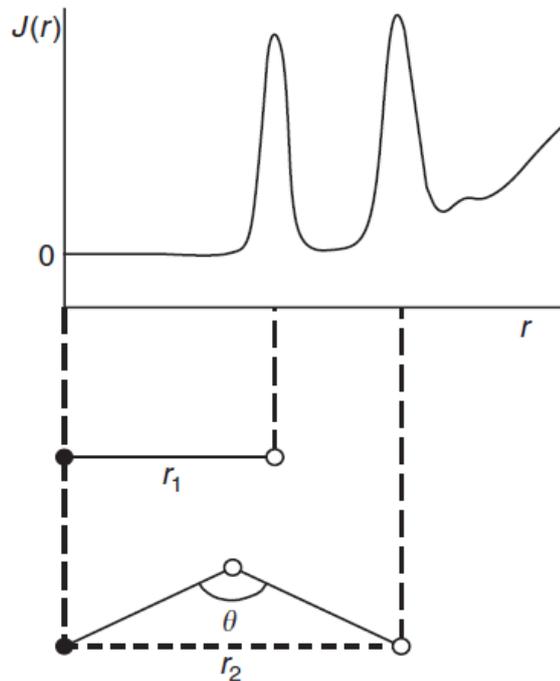


Figure I. 11. La relation entre les paramètres structuraux à courte portée: la première et seconde longueur de plus proches voisins, r_1 et r_2 , et l'angle de liaison θ déduit des deux premiers pics du RDF [28].

L'aire sous un pic donne le numéro de coordination de la structure. Le deuxième pic est généralement plus large que le premier pour les solides amorphes covalents, ce qui peut être attribué à une variation statique des angles de liaison θ . Si aucune variation d'angle de liaison n'existe, alors la largeur des deux premiers pics devrait être égale.

Notez que la RDF est une représentation unidimensionnelle (1D) d'une structure tridimensionnelle (3D), et ne porte donc qu'une quantité limitée d'informations structurales. C'est pourquoi des études de modélisation sont nécessaires [28].

I.4.2. Modélisation de la structure

Les résultats pouvant être obtenus à partir des mesures de diffraction ne sont qu'une représentation à une dimension de la distribution atomique spatiale en trois dimensions. Une connaissance de l'arrangement atomique tridimensionnel est une condition préalable essentielle à la compréhension des propriétés physiques et chimiques des matériaux. Le principal problème est la dérivation de la structure tridimensionnelle à partir d'une fonction unidimensionnelle. Cette projection provoque une perte d'information car un nombre illimité

de structures atomiques désordonnées différentes peut afficher la même fonction de distribution à une dimension. Malheureusement, aucune technique expérimentale n'a encore été découverte pour la détermination des distributions atomiques microscopiques. L'holographie à résolution atomique est une méthode spéciale pour l'imagerie directe de la structure autour d'un atome sélectionné. Des hologrammes à résolution atomique ont été enregistrés en utilisant différents types d'ondes de Broglie, par exemple des électrons et des neutrons. Récemment, une méthode d'holographie neutronique magnétique a été développée [29]. Malgré ces étapes pionnières, l'arrangement atomique désordonné reste toujours un problème, actuellement, des efforts sont en cours pour développer des techniques de modélisation pour l'analyse des structures à résolution atomique.

CHAPITRE II

Propriétés électroniques des semiconducteurs amorphes

Chapitre II. Propriétés électroniques des semiconducteurs amorphes

On rappelle quelques notions générales sur le transport électronique dans les matériaux désordonnés, avant d'aborder en détail les propriétés de transport des verres de chalcogénures. Les règles déterminant les propriétés électroniques des solides cristallins et amorphes sont souvent bien différentes. On s'attachera, avant tous, à décrire quelques éléments de la théorie de la localisation, essentielle dans ce contexte, et ses conséquences. Puis, on s'attardera sur la description des trois modes de transport de porteurs de charge existant dans les solides désordonnés.

II.1. Localisation et schéma de bandes dans un solide amorphe

Le développement de la théorie de la physique du solide est basé sur le concept de cristaux parfaits, elle exploite en particulier l'invariance translationnelle dans leurs réseaux atomiques. En fait, les solides réels présentent toujours des écarts à l'ordre parfait, présence d'impuretés, lacunes, dislocations, défauts d'empilement, pores ... que l'on peut considérer comme un désordre de faible amplitude.

Cette invariance par translation n'a pas lieu dans le cas des solides désordonnés. Il n'est donc plus possible de développer de théories basées sur l'interaction d'ondes de Bloch pour décrire les propriétés électroniques du matériau. Toutefois, de nombreuses propriétés survivent au passage d'une structure cristalline à une structure amorphe. Notamment, la notion de densité d'états électroniques est conservée pour des structures amorphes, bien que la détermination des états eux-mêmes soit plus difficile que dans le cas de solides cristallins. En outre, la transparence dans le visible ou dans l'infrarouge de plusieurs matériaux vitreux, comme les verres de chalcogénures, traduit la présence d'un gap optique et donc électronique dans leur structure de bandes.

En 1958, P.W. Anderson a montré l'absence de diffusion dans des réseaux aléatoires, que l'on peut assimiler à des réseaux désordonnés [30], c-à-d, certains états électroniques, soumis à un potentiel électrique aperiodique, peuvent devenir localisés (au sens spatial du terme) du fait d'un fort désordre dans le réseau atomique. Cette localisation se traduit par une décroissance exponentielle spatiale de la fonction d'onde. Physiquement, la localisation

résulterait de la somme des interférences destructives créées par les éléments du désordre environnant [31].

Cette caractéristique, déjà importante dans l'étude des phénomènes de transport dans les solides, devient essentielle lorsqu'il s'agit de matériaux amorphes : une partie importante du transport électronique est alors effectuée par des porteurs de charge situés dans les états localisés. Bien que par la suite nous n'étudierons pas en détail la localisation « au sens d'Anderson » (elle peut aussi être déclenchée par de fortes corrélations électroniques, on parle alors de localisation « au sens de Mott »), il est nécessaire d'aborder quelques-unes des conséquences de la localisation sur la structure électronique des matériaux.

Le formalisme de Boltzmann, classiquement utilisés en physique de l'état solide, s'appliquent difficilement pour les systèmes vitreux et donc apériodiques. Il est plus adéquat d'utiliser le formalisme de Kubo, en particulier la formule de Kubo-Greenwood pour les systèmes fortement désordonnés [32]. L'équation de Boltzmann découle de considérations cinétiques statistiques hors équilibre dans un contexte semi-classique, tandis que la formule de Kubo-Greenwood découle de la théorie de la réponse linéaire d'un hamiltonien, soumis à une perturbation temporelle, donc c'est le formalisme de Kubo qui convient le mieux pour la description des états localisés [33].

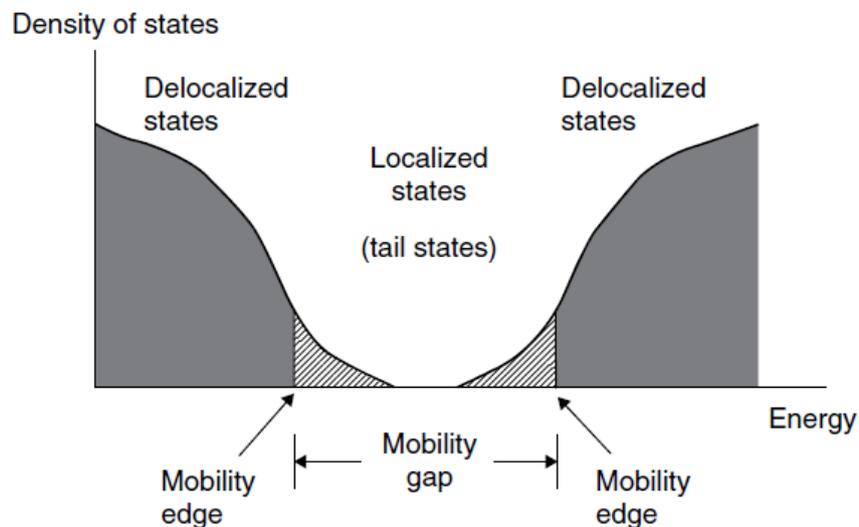


Figure II. 1. Densité d'états dans le modèle d'Anderson, lorsque des états sont délocalisés dans le centre de la bande mais localisés dans les queues de bandes [34].

La conductivité électrique σ_E à un niveau d'énergie E donné, exprimée dans la formule de Kubo-Greenwood [33], a la caractéristique d'être nulle à $T = 0K$ pour les états localisés,

mais non nulle dans le cas d'états délocalisés. Cette conductivité ne pouvant être à la fois nulle et non-nulle, par conséquent, des états localisés et délocalisés ne peuvent coexister à la même énergie. Il doit exister une énergie E_C séparant deux domaines : un dans lequel tous les états sont localisés et un autre ne comprenant que des états étendus. Ce résultat implique l'existence d'un bord de mobilité, séparant des états délocalisés de mobilité électronique élevée, d'états localisés de mobilité électronique très faible. Dans le cas de matériaux amorphes ou vitreux, les états localisés se trouvent généralement en queues de bandes, comme décrit dans la figure II.1. Les queues de bandes peuvent être expliquées physiquement comme une déformation des bandes due à un manque de périodicité dans le réseau [34].

Nous pouvons maintenant esquisser la structure de bandes théorique d'un SC-a autour du niveau de Fermi, en tenant compte de considérations ci-dessus. Au-delà du gap électronique commun aux matériaux cristallins et amorphes, on peut définir un autre type de gap qui découle de la présence d'états localisés dans les queues des bandes de conduction et de valence. Ainsi, en plus des énergies E_C et E_V qui définissent l'énergie du bas de la bande de conduction et du sommet de la bande de valence, respectivement, on peut définir deux autres énergies E_A et E_B , correspondant respectivement à l'énergie la plus basse non occupée de la bande de conduction et la plus haute occupée de la bande de valence à $T = 0K$, pour des états localisés. On définit alors le gap électronique par $E_C - E_V$, comme dans les semi-conducteurs, il s'agit alors plus d'un gap de mobilité, comme décrit dans la figure II.2 et le gap défini par $E_A - E_B$ correspond quant à lui au gap optique [34].

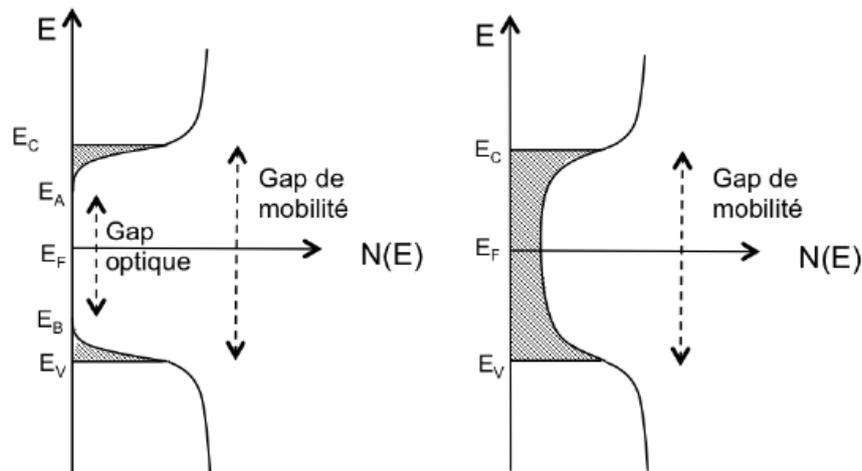


Figure II. 2. Les différentes structures de bandes envisageables pour des matériaux désordonnés : à gauche, cas d'un gap de mobilité et d'un gap optique, à droite cas d'un gap de mobilité seul [34].

Les schémas de la figure II.2 sont représentés dans le cas idéal, puisqu'en réalité les queues de bandes ne sont pas symétriques par rapport au niveau de Fermi, des densités des défauts étant également présentes dans le gap et plus particulièrement autour du niveau de Fermi.

II.2. Différents modes de transport

On distingue trois modes de transport dans la structure de bandes abordée dans la section précédant [35] :

- Transport par états délocalisés,
- Transport entre états localisés se faisant par sauts (hopping) thermiquement activés,
- Transport entre états localisés se faisant par sauts à distance variable (variable range hopping).

Chacun de ces modes, associés à des domaines énergétiques différents, est dominant dans certaines gammes de température. Nous nous attacherons donc à expliciter les expressions de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique pour chacun deux.

Pour cette description, on retiendra la structure de bandes près du niveau de Fermi présenté sur la figure II.3. Elle reprend le schéma de bande typique mis en avant précédemment, mais introduit des bandes d'états localisés au voisinage du niveau de Fermi. Les détails mathématiques menant au développement des expressions de la conductivité électrique σ et du pouvoir thermoélectrique sont aux références [33, 36]. Il est simplement nécessaire de savoir que les formules finales obtenues découlent du formalisme de Kubo-Greenwood :

$$\sigma = \int N(E)\mu(E) \frac{\partial f(E)}{\partial E} dE \quad (\text{II.1})$$

$$\alpha = -\frac{k_B}{e} \frac{\int N(E)\mu(E) \frac{\partial f(E)}{\partial E} \frac{E-E_F}{k_B T} dE}{\sigma} \quad (\text{II.2})$$

Où $N(E)$ est la densité d'états électronique à l'énergie E , $\mu(E)$ la mobilité des électrons à l'énergie E , $f(E)$ est la fonction de Fermi-Dirac et E_F l'énergie de Fermi.

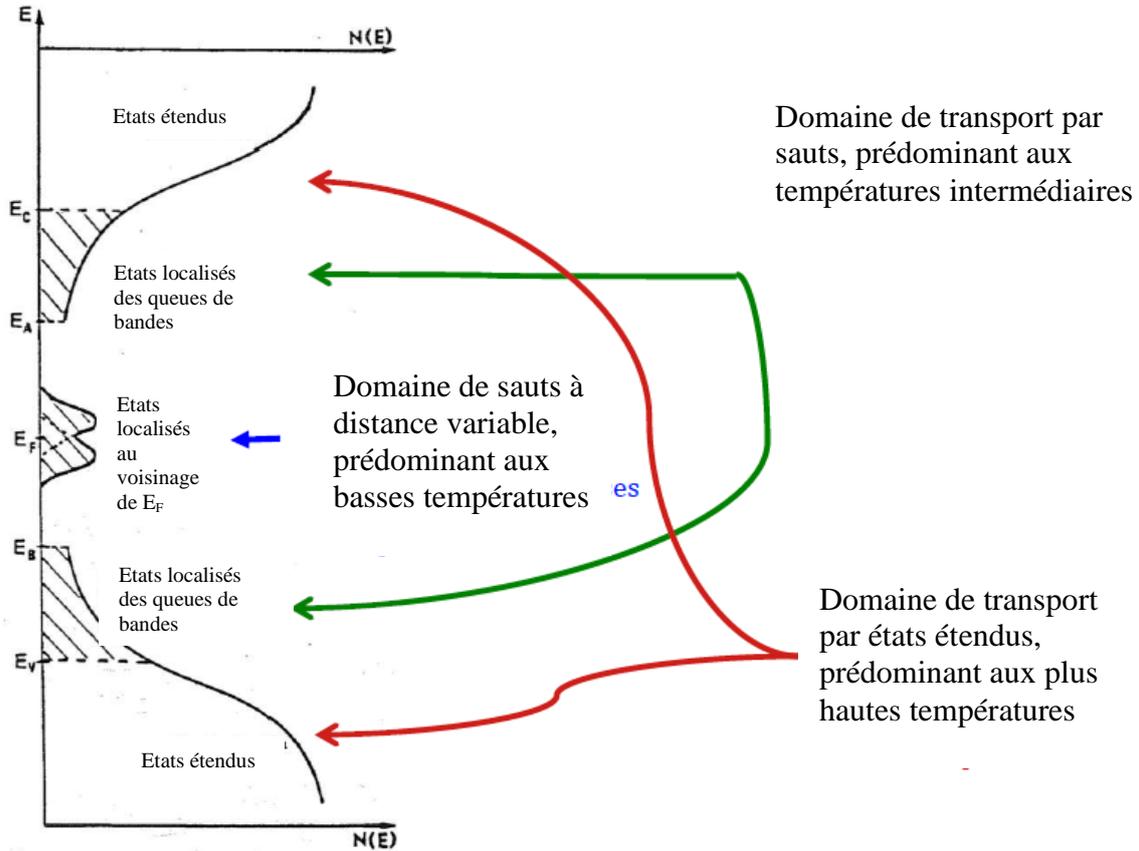


Figure II. 3. Structure de bande d'un solide désordonné, et modes de transport associés.
Schéma original tiré de [35].

II.2.1. Transport à travers les états étendus

Puisqu'il est relativement proche du comportement existant dans les solides cristallins, il est possible de s'intéresser au cas des états étendus. La variation de la densité d'état $N_{del}(E)$ et la mobilité $\mu_{del}(E)$ électroniques à l'intérieur de la bande est faible, de manière à pouvoir les assimiler à leurs valeurs moyennes, la conductivité électrique σ s'exprime sous la forme [4]:

$$\sigma_{del} = \sigma_0 e^{-\frac{E_C - E_F}{k_B T}} \quad (II.3)$$

σ_0 est ici une constante indépendante de T seulement si $N_{del}(E)$ peut-être supposée constante. Dans le cas d'une conduction par trous, le facteur $E_C - E_F$ devient $E_F - E_V$. Dans un semiconducteur de type n, avec les mêmes hypothèses, le pouvoir thermoélectrique s'écrit de la manière suivante [33]:

$$\alpha_{del} = -\frac{k_B}{e} \left(\frac{E_C - E_F}{k_B T} + 1 \right) \quad (\text{II.4})$$

Comme le transport électronique s'effectuera dans les états étendus pour $E_C - E_F$ de l'ordre de $k_B T$, Ce mode de transport n'est accessible que pour des températures suffisamment élevées [34].

II.2.2. Transport à travers les états localisés dans les queues de bandes

Les états électroniques localisés étant confinés spatialement, le transport entre ces états dans les queues de bandes se fait à travers un mécanisme de sauts (hopping). Les phonons fournissent un apport supplémentaire d'énergie pour assurer la diffusion, permettant ainsi aux électrons de franchir la barrière de potentiel et de se déplacer. En conséquence, la mobilité μ_{loc} électronique associée devient une grandeur thermiquement activée [33]:

$$\mu_{loc} = \mu_1 e^{-\frac{\Delta w_1}{k_B T}} \quad (\text{II.5})$$

Où μ_1 une constante, $\Delta w_1 (> 0)$ est l'énergie de la barrière de potentiel des états situés dans les queues de bandes.

Il n'est plus possible, dans le cas des états localisés, de considérer une densité d'états $N_{loc}(E)$ constante puisque l'on se situe dans les queues de bandes où $N(E)$ varie exponentiellement (de puissance de $(E - E_A)$ pour un semi-conducteur de type n et $(E_B - E)$ pour un semi-conducteur de type p). En revanche la mobilité $\mu_{loc}(E)$ a des valeurs beaucoup plus faibles que la mobilité des charges situées dans les états étendus. Sur la base des considérations précédentes, on montre que la conductivité électrique s'exprime de la manière suivante [36] :

$$\sigma_{loc} = \sigma_1 e^{-\frac{E_A - E_F + \Delta w_1}{k_B T}} \quad (\text{II.6})$$

Où σ_1 est une constante. Pour les semi-conducteurs de type p , $E_F - E_B$ remplace $E_A - E_F$.

II.2.3. Transport à travers les états localisés au voisinage de E_F

Dans le cas d'états localisés au voisinage de E_F et selon la température, on peut distinguer deux modes de transport :

Le transport peut se faire par sauts thermiquement activés, comme pour les états localisés dans les queues de bande, si l'énergie thermique $k_B T$ est suffisamment élevée pour vaincre la barrière de potentiel Δw_2 qui sépare deux niveaux voisins. On trouve alors une conductivité électrique :

$$\alpha_{loc} = \sigma_2 e^{-\frac{\Delta w_2}{k_B T}} \quad (\text{II.7})$$

Si par contre $k_B T \ll \Delta w_2$, le transport peut être assuré par un mécanisme de Saut à Distance Variable (SDV) [34]. Dans Ce second mode de transport, le saut se fait vers des sites d'énergie voisine de celle du site de départ mais spatialement plus éloignés (comme décrit sur la figure II.4). Ce qui donne lieu à une diffusion des porteurs de charge dans des régimes d'activation thermique très faible. L'optimisation de la distance de saut R conduisant à une proportionnalité avec $T^{-1/4}$, on peut écrire la conductivité électrique σ_{sdv} correspondante comme [35]:

$$\sigma_{sdv} = \sigma_2' e^{-BT^{-\frac{1}{4}}} \quad (\text{II.8})$$

Où B est la nouvelle barrière de potentiel à franchir ($B < \Delta w_2$).

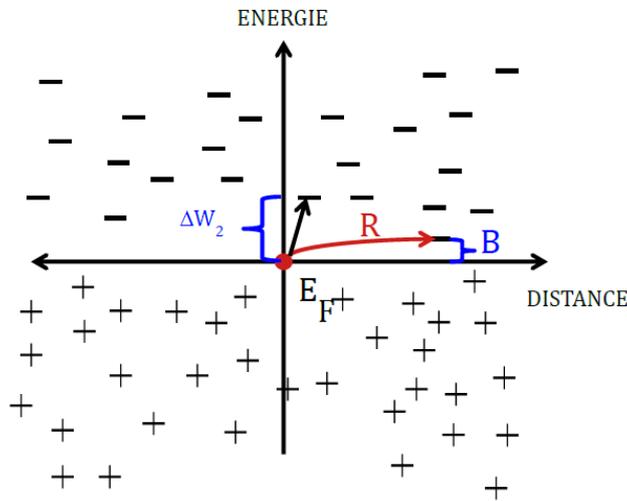


Figure II. 4. Schéma du mécanisme de transport par saut à distance variable. Le signe + représente les sites occupés tandis que le signe - représente les sites inoccupés [35].

Comme la nouvelle marche de potentiel B étant moins haute que Δw_2 , il existe une probabilité pour que les porteurs de charge sautent vers ce voisin proche en énergie, mais spatialement plus éloigné, plutôt que vers un voisin proche, mais situé à des énergies plus élevées.

II.3. Propriétés électroniques des chalcogènes amorphes

Dans cette section, nous décrivons en bref la conduction électrique dans les Ch-a en basant sur la nature des porteurs de charge. Deux modes de transport peuvent être envisagés : le transport électronique et ionique, mais dans les Ch-a on s'attache à celui assuré par les trous et les électrons, puisqu' il est le plus dominant.

II.3.1. Transport électronique

Dans les Ch-a, le transport est assuré essentiellement par deux mécanisme ('piégeage multiple et saut) qui dépendent de la température et de la distribution des états des défauts dans ce type de matériaux. Aux températures suffisamment hautes et/ou à la densité des états localisés faible, la conduction se fait dans les bandes des états étendus. Quand la température est suffisamment basse et/ou la densité des états localisés est haute, la conduction est contrôlée par saut des porteurs dans les états localisés. Plusieurs études analytiques ont été développées sur les propriétés de transport par les deux processus de conduction dans lesquelles on détermine le processus de conduction le plus dominant.

II.3.1.1. Conduction à courant continu (CC)

II.3.1.1.1 Conductivité :

Ce type de conduction dans les Ch-a autour de la température ambiante est dominé par le transport de bande (par des trous dans la bande de valence). Le niveau de Fermi E_F est presque au milieu du gap de mobilité et donc le nombre de trous libres p dans la bande de valence est donné par [37]:

$$p = N_V e^{-\frac{E_F - E_V}{k_B T}} \quad (\text{II.9})$$

Où N_V est la densité des états effective dans la bande de valence et E_V est l'énergie du bord de la bande de valence. La conductivité σ est donc donnée par :

$$\sigma = ep\mu_p = e\mu_p N_V e^{-\frac{E_F - E_V}{k_B T}} \quad (\text{II.10})$$

Où μ_p est la mobilité microscopique des trous dans la bande de valence. Bien que les problèmes centraux concernant le transport électronique aient été largement discutés dans la littérature [38], il existe toujours un problème important et intéressant qui n'est pas encore bien compris. C'est la règle de Meyer-Neldel (MN), où le préfacteur lui-même est une fonction de l'énergie d'activation ΔE . La conductivité est donnée sous la forme [39] :

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad (\text{II.11})$$

Et σ_0 selon la règle (MN) a la forme suivante :

$$\sigma_0 = \sigma_{00} e^{-\frac{\Delta E}{E_{MN}}} \quad (\text{II.12})$$

Où ΔE est l'énergie d'activation et E_{MN} est l'énergie de Meyer-Neldel. Des exemples de la règle MN sont montrés sur la figure II.7 pour certains Ch-a où $E_{MN} \sim 40 - 50 \text{ meV}$.

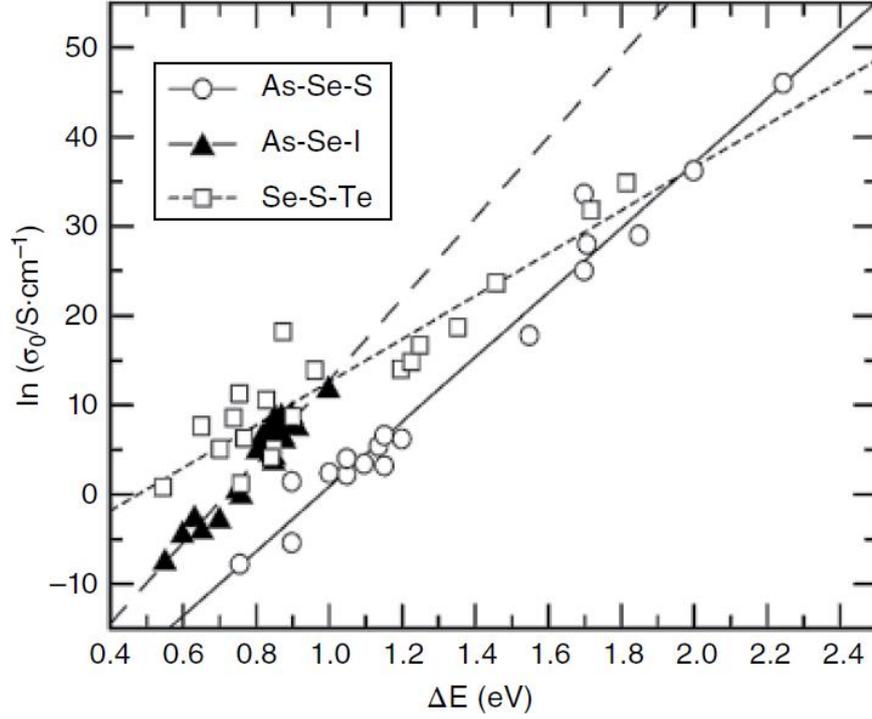


Figure II. 5. La règle de Meyer-Neldel pour la conductivité électronique de certains chalcogènes. [40]

II.3.1.1.2 Puissance thermoélectrique

La puissance thermoélectrique, S , associée à la conduction dans la bande par les électrons est donnée par:

$$S = -\frac{k_B}{e} \left(\frac{E_C - E_F}{k_B T} + A \right) \quad (\text{II.13})$$

Où A est une quantité qui exprime la dépendance énergétique du temps de relaxation associé à la conduction électrique. Lorsque les trous sont les porteurs, S est donné par la même équation mais $E_C - E_F$ est remplacé par $E_F - E_V$, dans ce cas, le signe de S est positif, il coïncide avec celui des porteurs [41].

La puissance thermoélectrique est liée à la conductivité électrique σ comme suit:

$$S_\sigma = -\frac{k_B}{e} \int \sigma_E \frac{E - E_F}{k_B T} \frac{\partial f}{\partial E} dE \quad (\text{II.14})$$

La relation entre la conductivité électrique σ et la puissance thermoélectrique S associée à la conduction électronique dans la bande est donnée par :

$$\ln \sigma + \left| \frac{e}{k_B} S \right| = \ln \sigma + A \equiv Q \quad (\text{II.15})$$

Où σ_0 est facteur de proportionnalité [42].

Dans les SC-a, la variation thermique de la puissance thermoélectrique à haute température est exprimée par l'équation (II.15), quand les électrons sont excités dans la bande de conduction. Alors qu'à basse température, et lorsque la conduction se produit autour du bord de la mobilité E_A , la puissance thermoélectrique est exprimée par l'équation [42]:

$$S = -\frac{k_B}{e} \left(\frac{E_A - E_F}{k_B T} + A' \right) \quad (\text{II.16})$$

La figure II.9 illustre la dépendance thermique de S, les lignes A et B représentent la variation de S associée à la conduction autour de la queue de la bande de conduction et du bord de la bande de conduction respectivement.

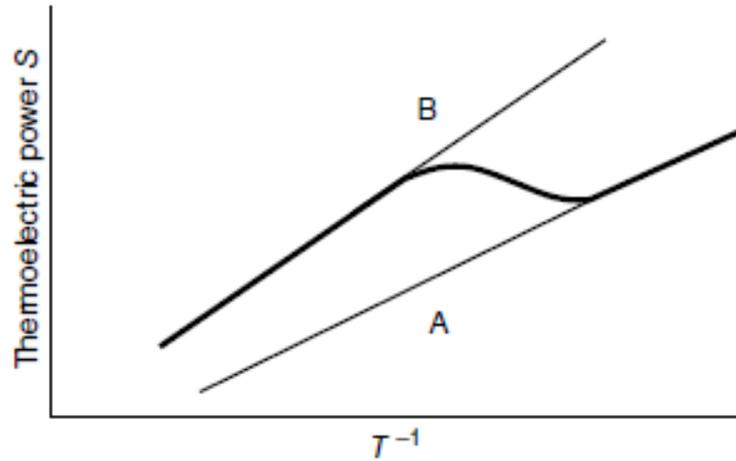


Figure II. 6. Variation thermique de la puissance thermoélectrique S des SC-a [43].

Dans les trois types de conduction ; (par les électrons dans la bande de conduction, par les trous dans la bande de valence ou autour du bord de la mobilité), la puissance thermoélectrique est exprimée sous la forme [42]:

$$S = \frac{\Pi}{T} \quad (\text{II.17})$$

Où Π est le coefficient de Peltier, il est défini comme l'énergie transportée par des électrons (ou des trous) par charge unitaire, et l'énergie est mesurée par rapport au niveau de Fermi E_F . Chaque électron (ou trou) contribue à Π proportionnellement à sa contribution relative à la conductivité totale σ . Donc Π (et donc S) est donné par :

$$\Pi = -\frac{1}{e} \int (E - E_F) \frac{\sigma(E)}{\sigma} \frac{\partial f}{\partial E} dE \quad (\text{II.18})$$

$$S = -\frac{k_B}{e} \int \frac{E - E_F}{k_B T} \frac{\sigma(E)}{\sigma} \frac{\partial f}{\partial E} dE \quad (\text{II.19})$$

Où σ est reliée à la conductivité dépendante de l'énergie $\sigma(E)$ par :

$$\sigma = e \int \mu(E) N(E) f(1 - f) dE = - \int \sigma(E) \frac{\partial f}{\partial E} dE \quad (\text{II.20})$$

Où f est la fonction de distribution de Fermi :

$$f(1 - f) = -K_B T \frac{df}{dE} \quad \text{et} \quad \sigma(E) = e\mu(E)N(E)K_B T \quad (\text{II.21})$$

Noter que S est négatif pour les électrons à des énergie $E > E_F$ et S est positif pour les trous à des énergies $E < E_F$.

Dans le cas des Ch-a, S pour les trous associés à la bande de valence est donnée par [42] :

$$S = \frac{k_B}{e} \left(\frac{E_F - E_V}{k_B T} + 1 \right) = \frac{k_B}{e} \left(\frac{E_S}{k_B T} + 1 \right) \quad (\text{II.22})$$

Où $E_S = E_F - E_V$.

II.3.1.2. Photoconduction

Les porteurs de charge supplémentaires libres créés par l'absorption de photons contribueront au transport électronique dans un champ électrique appliqué. Ils interagissent avec les défauts et, à la fin, ces porteurs de charge supplémentaires seront injectés dans le circuit externe ou se recombiner de différentes manières. Deux régimes différents peuvent être distingués dans le photocourant. Il y a d'abord le transitoire et ensuite l'état d'équilibre. Dans les deux cas, le photocourant constitue la base de plusieurs techniques expérimentales, dont une partie a été utilisée dans cette étude de Se-a.

Dans un semiconducteur, la photoconductivité est donnée par la relation :

$$\Delta\sigma = e(\mu_n \Delta n + \mu_p \Delta p) \quad (\text{II.23})$$

Où Δn et Δp sont les concentrations de porteurs de charges supplémentaires générés par la lumière, μ_n et μ_p sont les mobilités des électrons et des trous respectivement. Le taux de génération G est défini comme le nombre d'électrons libres et de trous dans l'unité de volume par seconde produits par la lumière, et est donné par :

$$G = \eta N_{ph} \quad (\text{II.24})$$

Où η est l'efficacité quantique de la photogénération qui présente le nombre de porteurs de charges générés par un photon, N_{ph} est le nombre de photons absorbés par unité de surface (il dépend de plusieurs paramètres comme l'épaisseur de l'échantillon, le coefficient d'absorption, la densité de flux de photons incidents . . .) [44].

Les porteurs de charge libres contribuent à la conductivité électrique du matériau et sont sujets à la recombinaison et au piégeage. Différents effets possibles qu'un porteur de charge peut subir lorsqu'il se déplace dans l'échantillon sous l'effet d'un champ électrique [44] :

- Génération d'une paire électron-trou en soulevant un électron de B_V à B_C .
- Un électron (trou) libre peut également être généré en élevant un électron (trou) d'un niveau de défaut à B_C (B_V).
- Un électron (trou) peut être capturé à partir de B_C (B_V) dans un niveau de défaut profond. La capture des deux types de porteurs au même niveau de défaut étant équivalente à une recombinaison.
- Un électron (trou) capturé à partir de B_C (B_V) dans un niveau de défaut peu profond peut être réémis thermiquement au B_C (B_V).

Une fois qu'un électron est capturé à un défaut, il existe deux possibilités :

- Il se recombine avec un trou qui est capturé par le même défaut. Dans ce cas, le défaut s'appelle un centre de recombinaison.
- Il peut être excité thermiquement à B_C pour participer à nouveau au transport électronique et dans ce cas, le défaut est appelé un piège.

Les phénomènes de piégeage et relâchement jouent un rôle important dans le transport électronique dans les semiconducteurs amorphes. En effet, un porteur de charge se déplace à travers le semiconducteur dans les états étendus dans le laps de temps qui s'écoule entre le dernier relâchement et le prochain événement de piégeage, ce qui signifie que le porteur de charge est libre lorsqu'il se déplace.

Sous éclairage, l'équilibre thermique du semi-conducteur est rompu par les paires électron-trou générées. Certains électrons sont pompés pour occuper des pièges situés au-dessus du niveau de Fermi d'équilibre E_{F0} , laissant derrière eux des états vides inférieurs à E_{F0} . La probabilité d'occupation et les concentrations ne sont plus décrites par le niveau de Fermi d'équilibre. Au lieu de cela, nous utilisons deux quasi-niveaux de Fermi, un pour les trous et un second pour les électrons, également appelé niveaux de Fermi au régime permanent [45].

Après avoir illuminé l'échantillon, le photocourant augmente vers une valeur stable. En régime permanent, la densité des porteurs libres n (p) est constante, ce qui signifie que le taux de génération est égal au taux de recombinaison, cela se produit lorsque [26]:

$$\Delta n = G\tau \tag{II.1}$$

Où τ est le temps moyen pendant lequel le porteur (dans ce cas l'électron) est libre avant la recombinaison. Et par conséquent, on peut écrire l'expression de la photoconductivité comme suit :

$$\Delta\sigma = eG(\mu_n\tau_n + \mu_p\tau_p) \quad (\text{II.2})$$

Où τ_n et τ_p sont, respectivement, les durées de vie moyennes des électrons et des trous. Si un terme de la dernière équation est beaucoup plus grand que l'autre, ce qui est le cas dans les chalcogénures où le terme de trou domine, la photoconductivité peut être écrite comme :

$$\Delta\sigma = eG\mu_p\tau_p \quad (\text{II.3})$$

Lorsque l'on peut supposer que l'absorption est uniforme à travers le semi-conducteur et que la réflectivité est suffisamment petite pour être négligée, le taux de photogénération peut alors être écrit comme $G = \eta\alpha I_0$ et la photoconductivité à l'état stable devient:

$$\Delta\sigma = e\mu_p\tau_p\eta\alpha I_0 \quad (\text{II.4})$$

Dans cette équation, les deux paramètres μ_p et τ_p représentent l'effet du transport sur la photoconductivité, tandis que les deux paramètres α et η représentent l'effet de la photogénération.

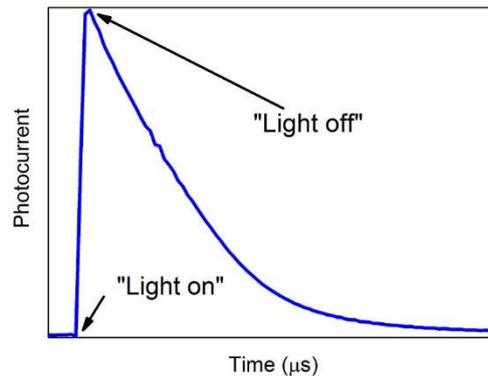


Figure II. 7. Évolution temporelle du photocourant transitoire en réponse à une impulsion lumineuse très courte.

Autre régime de photocourant est celui de transit, lorsque des porteurs de charge (électrons-trous) sont créés en excès entre les deux électrodes par une flache lumineuse très rapide et pénétrant, juste après la suppression de l'éclairement, ces porteurs disparaissent avec une constante du temps τ sous régime transitoire. De plus, il se produit une relaxation des porteurs générés à travers les états de queues des bandes qui s'explique par une diminution de la photoconductivité appelée photoconductivité transitoire (figure II.7). Dans ce manuscrit, on

a analysé ce type photoconductivité dans le Sélénium amorphe (chapitre V). Après la génération de la charge en excès dans un semi-conducteur amorphe, les porteurs vont éventuellement quitter l'échantillon ou se recombiner. Entre ces deux événements, création et sortie ou recombinaison, les porteurs se déplacent dans les états étendus et peuvent être piégés une ou plusieurs fois dans des pièges situés à des énergies différentes dans la bande interdite du semiconducteur, d'où ils seront réémis thermiquement dans les états étendus. Le temps que chaque porteur passe dans un piège dépend de la position énergétique de ce piège selon :

$$t = \nu^{-1} \exp\left(\frac{E_t}{kT}\right)$$

où ν est la fréquence de tentative d'évasion, E_t est l'énergie du piège. Ce mécanisme de transport est appelé modèle de transport à piégeage multiple et peut être utilisé pour interpréter les résultats expérimentaux de différentes techniques de photoconductivité transitoire telles que TOF et TPC. Ce mécanisme de transport est dominant dans les semi-conducteurs amorphes à des températures relativement élevées, mais il est moins dominant à basses températures, où dominant d'autres mécanismes de transport tels que le saut entre états localisés.

II.3.1.3. Conduction CA

La conductivité CA est directement liée à la constante diélectrique ($\epsilon^*(\omega) = \epsilon_1 - i\epsilon_2$) et est définie comme :

$$\sigma^*(\omega) = i\omega\epsilon_0\epsilon^*(\omega) \quad (\text{II.5})$$

Où ϵ_0 est la permittivité électrique dans le vide et ω est la fréquence angulaire du champ électrique externe. Ainsi, la partie réelle σ_1 de la conductivité CA est liée à la partie imaginaire ϵ_2 de la constante diélectrique, appelée perte diélectrique. Notez ici que les grandeurs physiques sont définies pour un champ électrique qui varie sous la forme $e^{i\omega t}$ dans le temps. Comme σ_1 exprime la perte d'énergie dans un champ électrique CA, on l'appelle souvent la perte CA.

La perte CA dans la bande de fréquences audio (ou radio) a la forme empirique suivante [46] :

$$\sigma(\omega, T) = A(T)\omega^{s(T)} \quad (\text{II.6})$$

Où $A(T)$ et $s(T) (< 1)$ sont des paramètres dépendant de la température. Ce comportement simple, également appelé perte dispersive en courant alternatif, a été découvert pour la première fois dans le Si cristallisé dopé et s'est ensuite avéré s'appliquer aux matériaux désordonnés. Dans les premiers stades de l'étude de la conductivité AC dans les Ch-a, on pensait que les pertes CA et CC avaient des origines différentes; c'est-à-dire que des trous libres dans la bande de valence contribuaient au transport DC, et deux électrons, qui forment un bipolaron,

pourraient sauter entre des sites de défauts de coordination chargés (par exemple, C_3^+ et C_1^-), ce qui induirait une perte AC [47].

II.3.2. Transport ionique

Nous devons signaler qu'il existe un type de conduction dans Ch-a assurée par les ions, puisque les chalcogènes ioniques ont suscité un intérêt considérable dans leur application, par exemple dans les batteries ioniques secondaires et les piles à combustible. Certains Ch-a conducteurs d'ions appartiennent à la classe des conducteurs dits super-ioniques, dont la conductivité en courant continu est supérieure à 10^{-5} Scm^{-1} . Le mécanisme de transport chez eux n'est pas encore entièrement compris.

II.4. Défauts dans les chalcogènes amorphes

On appelle un défaut de coordination, lorsqu'un atome a un état de liaison distinct différent de sa coordination complète. Dans Ch-a, par exemple Se-a, de tels défauts devraient avoir une coordination simple et triple. Ces défauts de coordination peuvent être caractérisés par une énergie de corrélation électronique négative et sont fréquemment appelés défauts U -négatifs. Les électrons, dans la configuration électronique, non apparié possède un moment magnétique qui devrait être détectable, comme exemple par la technique de résonance électronique de spin (ESR).

Réellement, il n'y a pas de preuve expérimentale claire de la présence de défauts U -négatifs dans Ch-a. Aucun signal ESR n'a été observé sauf dans des cas particuliers. Les signaux ESR n'apparaissent que pendant et après l'illumination. Nous appelons ces signaux ESR induits par la lumière (LESR). Sur la base de ces résultats expérimentaux, un modèle de liaison pendante chargée (LPC) avec U -négatif a été proposé [48].

Si des relaxations atomiques significatives autour des défauts sont impliquées, les énergies électroniques de distorsion locales de l'état fondamental des configurations de défauts doivent être prises en compte. Le couplage électron-phonon induit la relaxation du réseau à un nouvel état d'équilibre inférieur à l'état sans un tel couplage. L'appariement de spin d'électrons à une liaison pendante, c'est-à-dire un état à deux électrons (ou vide), peut-être favorisé par des distorsions de réseau. L'énergie de corrélation effective U_{eff} pour cette condition peut être donnée comme :

$$U_{eff} = U_c - \lambda^2/c \quad (\text{II.7})$$

Où U_c est l'énergie de corrélation normale (interaction électron-électron), λ est la constante de couplage électron-phonon, et c est liée à la fréquence de phonon par $\omega = \sqrt{c/M}$ dans l'approximation d'Einstein, où M est la masse atomique (ou moléculaire). U_{eff} est négatif si $U_c < \lambda_2/c$. Ainsi, nous appelons le défaut un défaut U -négatif [49].

Le model ci-dessus a été appliquée aux défauts de Ch-a et plus tard appliquée à un argument de liaison chimique pour Se-a [50]. De tels défauts sont chargés en raison de l'appariement d'électrons (négatifs) ou de trous (positifs). Dans ce qui suit, l'argument de liaison chimique dans le modèle LPC est illustré à la figure II.8. La structure de Se-a est deux fois coordonnée en utilisant les deux électrons p-orbitaux externes, formant des chaînes 1D [51].

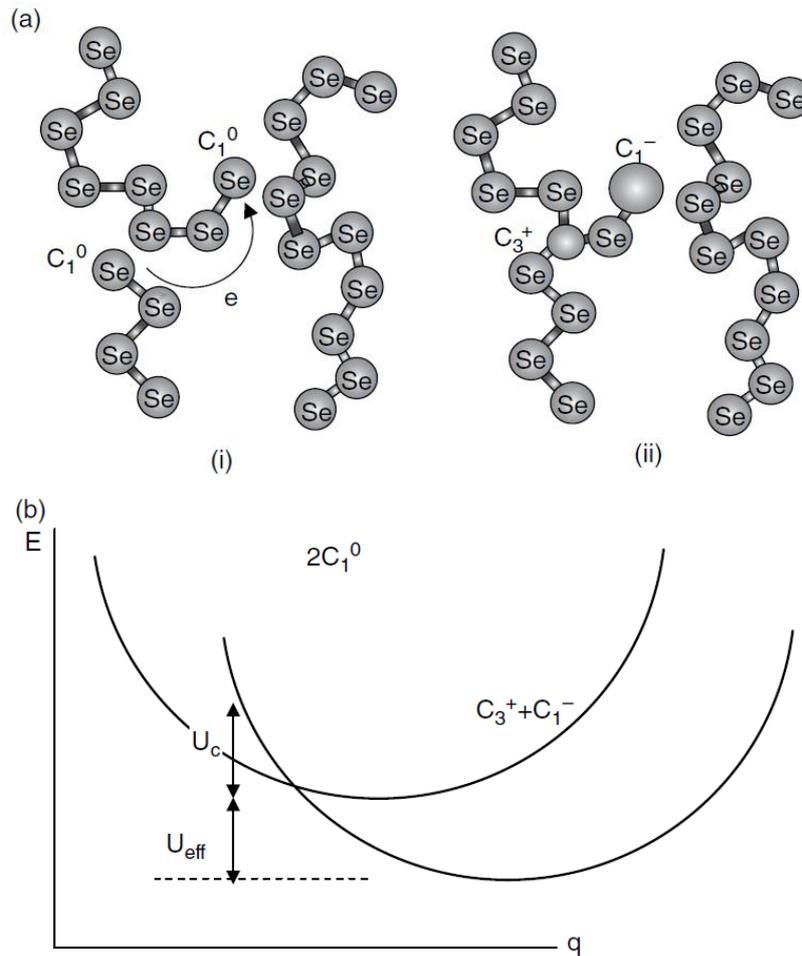


Figure II. 8. (a) Formation de défauts chargés dans Se-a; (b) un diagramme de coordonnées de configuration pour la formation d'une paire $D^+(C_3^+) - D^-(C_1^-)$ [51].

Une liaison pendante due à une extrémité de chaîne ou à une rupture de liaison peut contenir un électron non apparié si le couplage électron-phonon n'est pas fort, et s'écrit C_1^0 , où C désigne le chalcogène (S, Se ou Te), l'indice 1 représente la coordination simple, et l'exposant

0 l'état électronique neutre. Notez que C_2^0 serait une liaison normale dans cette description. Lorsque l'appariement d'électrons est possible à un centre C_1^0 , le transfert d'un électron d'un C_1^0 à un autre produit un C_1^- (chargé négativement) et un C_3^+ (chargé positivement), qui est un défaut coordonné trois fois. Cette réaction est exothermique avec un U -négatif et s'écrit [52] :



Un diagramme de coordonnées de configuration illustré dans la figure II.8.b peut aider à comprendre les états d'énergie dans cette configuration. Ainsi, C_1^0 est instable et C_1^- et C_3^+ sont thermodynamiquement stables ; les deux derniers sont souvent appelés une paire valence-alternance (VAP).

Un modèle d'orbitale moléculaire, utile pour comprendre quelles orbitales atomiques sont utilisées dans les liaisons chimiques, est présenté dans la figure II.9. Nous pouvons voir que pour C_3^+ (Se_3^+) seulement trois p-orbitales de liaison sont utilisées, tandis que pour C_1^- (Se_1^-) on utilise une p-orbitale et deux lone-pairs. Comme C_3^+ et C_1^- sont produits par deux liaisons pendantes, elles correspondent aux notations D^+ et D^- (liaisons pendantes positives et négatives). Ces états sont censés produire des états localisés profonds.

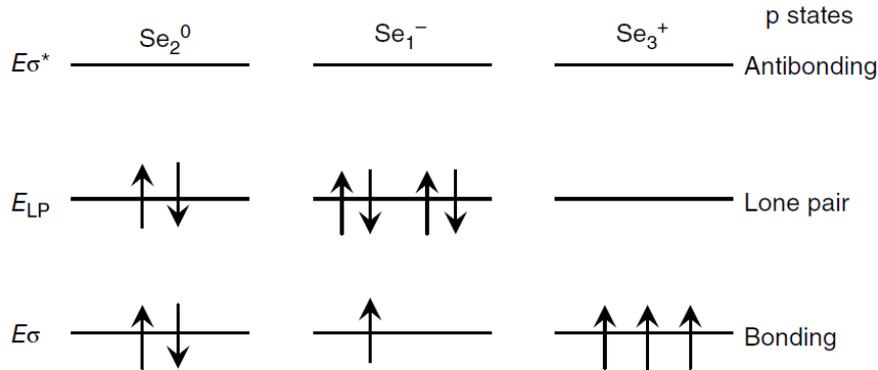


Figure II. 9. Un diagramme orbital moléculaire pour la structure électronique de différents états de liaison dans Se.

L'état D^+ est situé près de la bande de conduction et le D^- près de la bande de valence. Les niveaux d'énergie thermique associés aux états D^+ et D^- sont représentés schématiquement dans la figure II.13. Le niveau de Fermi est fixé à une énergie intermédiaire entre les niveaux D^+ et D^- . Lorsqu'un électron est piégé dans un D^+ , cela devient un D_0 , et pour débloquer un électron de ce D_0 , une énergie W_2 est nécessaire. La même chose s'applique à D^- : W_1 est l'énergie nécessaire pour l'élimination de D^- .

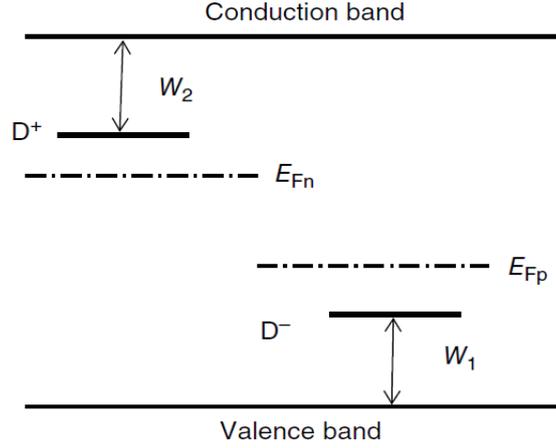


Figure II. 10. Niveaux d'énergie thermique et diagramme de coordonnées de configuration pour D^+ et D^- .

On peut faire une analyse quantitative de centres VAP d'un point de vue thermodynamique. La loi de l'action de masse pour la réaction dans l'équation (II.8), c'est-à-dire $2C_2^0 + E_{VAP} = C_1^- + C_3^+$ peut être utile, où E_{VAP} est l'énergie de création des PAV. Ensuite, à T_g , les concentrations de C_1^- et C_3^+ sont données par [50]:

$$[C_1^-][C_3^+] = [C_2^0]^2 \exp\left(-\frac{E_{VAP}}{k_B T_g}\right) = N_d^2 \quad (\text{II.9})$$

Donc

$$[C_1^-] = [C_3^+] = N_0 \exp\left(-\frac{E_{VAP}}{2k_B T_g}\right) = N_d \quad (\text{II.10})$$

Où N_0 est le nombre total d'atomes $[C_2^0]$, N_d est le nombre de C_1^- ou C_3^+ , et E_{VAP} est l'énergie de création d'un VAP. Puisque les deux centres VAP, C_1^- et C_3^+ , ont des nombres égaux et des charges opposées, ils peuvent se coupler en raison de leur interaction mutuelle de Coulomb, produisant une VAP intime (IVAP). Les IVAP ne peuvent pas agir comme centres de piégeage ou de recombinaison, contrairement aux VAP, puisque les IVAP peuvent agir comme des centres neutres et, par conséquent, la section transversale de piégeage ou de recombinaison peut être plus petite que pour les centres chargés [1].

L'absence d'un signal ESR dans des conditions sombres peut être expliquée par le calcul de la concentration des VAP de la manière suivante. Notez que le centre C_1^0 (ESR-actif) est produit par la réaction inverse, $C_1^- + C_3^+ + U_{eff} = 2C_1^0$. La concentration de C_1^0 est donc prédite par la loi de l'action de masse comme [1] :

$$[C_1^0] = \sqrt{[C_1^-][C_3^+]} \exp\left(-\frac{U_{eff}}{2k_B T}\right) \quad (\text{II.11})$$

Dans a-As₂Se₃, par exemple, pour $U_{eff} = 0,7 \text{ eV}$ et $[C_1^-] = [C_3^+] = 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $[C_1^0]$ à la température ambiante est estimé à $1,5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Ceci est en fait impossible à détecter par un signal ESR. Dans les verres de chalcogènes liquides, les signaux ESR sont observables. En gros, en supposant que la structure de défaut de base est conservée à l'état liquide, par exemple à 800 K , on peut estimer $[C_1^0] = 3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, ce qui approche une valeur réalisable pour la mesure ESR ($\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) [53].

Nous allons maintenant discuter de ce qui se passe dans Ch-a après un dopage avec des impuretés. Expérimentalement, l'effet de dopage des impuretés n'est pas significatif. Cela peut être dû à la densité relativement élevée des défauts chargés. L'approche utilisant la loi de l'action de masse est utile. Considérons, par exemple, le dopage de type n , puisque les Ch-a sont naturellement des semiconducteurs de type p (en l'absence de tout dopage). La neutralité de charge nécessite la relation suivante:

$$[C_1^-] + n = [C_3^+] + [A^+] + p \quad (\text{II.12})$$

Où A^+ est le dopant ionisé, et n et p sont les nombres d'électrons libres et de trous, respectivement. La substitution de l'équation (II.11) dans l'équation (II.8) produit :

$$[C_3^+] = -\frac{1}{2}[A^+] + \sqrt{N_d^2 + \frac{1}{4}[A^+]^2} \quad (\text{II.13})$$

Et

$$[C_1^-] = \frac{1}{2}[A^+] + \sqrt{N_d^2 + \frac{1}{4}[A^+]^2} \quad (\text{II.14})$$

Notez ici que n et p sont négligeables par rapport à N_d . Il est prédit à partir des équations ci-dessus que le dopage de type n induit des défauts chargés négativement et que le dopage de type p augmente le nombre de défauts chargés positivement.

CHAPITRE III

Sélénium amorphe

Chapitre III. Sélénium amorphe

Historiquement, la photoconductivité a été signalée pour la première fois par Willoughby Smith [54], un électricien pour une compagnie de télégraphe. Par une de ces curieuses coïncidences, son observation a été faite dans l'élément sélénium qui se révélerait si important dans le développement de la xérogaphie. Smith, utilisant des baguettes de sélénium comme résistances dans l'essai des câbles sous-marins, a constaté que leur résistance changeait selon qu'ils étaient enfermés dans une boîte étanche à la lumière ou exposés à une source de lumière.

Le Se-a utilisé dans les applications réelles des photoconducteurs à rayons X n'est pas simplement pur mais stabilisé. La stabilité est obtenue en alliant Se-a avec une petite quantité d'arsenic (As) et en le dopant avec du chlore (Cl) dans la gamme des parties par million.

Actuellement, Se-a est également utilisé dans les tubes de capteurs à haute sensibilité appelés HARICONS pour HDTV [55], dans lesquels une avalanche de trous photogénérés conduit à un gain optique et une sensibilité élevée qui est similaire à celle de la photodiode à avalanche. Il est bien connu que les alliages Se-a, y compris l'a-As₂Se₃, ont été utilisés avec succès comme photorécepteurs xérogaphiques pendant plusieurs décennies. En effet, c'était une technique d'industrie de copie de plusieurs milliards de dollars. Cependant, au cours des dernières décennies, ces matériaux conventionnels ont été remplacés par des photoconducteurs organiques beaucoup moins chers [56].

III.1. Structure atomique de Se-a

Le sélénium est un élément membre de la famille des chalcogènes, qui se trouvent dans la colonne du groupe VI du tableau périodique. La couche la plus externe des atomes de ce groupe peut contenir jusqu'à 8 électrons, deux dans les états s et jusqu'à six dans les états p. Le sélénium a vingt-huit électrons de noyau interne et six électrons de valence qui occupent les huit états possibles dans la couche la plus externe. Les deux électrons dans les états s forment un doublet non liant (lone pair LP) qui ne participent pas à la liaison. Les éléments chalcogènes ont normalement un doublet non liant à l'état p en plus de celui à l'état s, et ces deux éléments sont appelés états antiliants. Cela laisse deux électrons de valence dans les états p qui sont disponibles pour la liaison covalente avec d'autres atomes pour former un solide. Par conséquent, les atomes de Sélénium dans un solide ont une configuration de liaison coordonnée

deux fois avec un angle de liaison optimal de 105° ; c'est la configuration d'énergie la plus basse de l'atome de Sélénium [57].

Cette configuration électronique de Se se traduit par deux formes de la phase cristalline ; monoclinique (α -Se) et trigonale (γ -Se). La structure α -monoclinique est composée d'anneaux Se_8 tandis que la structure trigonale est constituée de chaînes moléculaires Se_n en spirale parallèles [57]. Dans la phase amorphe, la plupart des chercheurs ont supposé que la structure contiendrait un mélange de ces formations semblables à des anneaux et à des chaînes, réparties aléatoirement dans tout le solide. Cependant, les études structurales de Se-a et de ses alliages favorisent «un modèle de chaîne aléatoire» dans lequel les atomes individuels du solide sont disposés dans une structure à deux chaînes coordonnées où la valeur de l'angle dièdre ϕ reste constante, mais son signe change aléatoirement [58]. L'angle dièdre, ou *angle diédral*, tel qu'illustré à la figure III.1, est défini comme l'angle entre deux plans de liaison adjacents. Sa définition implique donc quatre atomes, c'est l'angle entre le plan de premier, deuxième et troisième atome et le plan de deuxième, troisième et quatrième atome. La définition implique un angle entre les plans de liaison et nécessite donc quatre atomes comme illustré. On observe en regardant la liaison rejoignant les atomes 2 et 3.

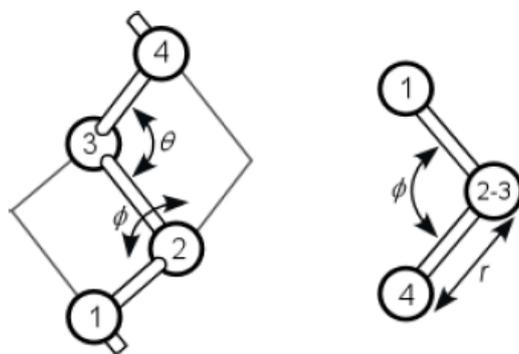


Figure III. 1. Molécule de la chaîne du sélénium et la définition de l'angle dièdre ϕ , l'angle de liaison θ et la longueur de liaison r [58].

Dans la phase cristalline du sélénium, les positions des atomes sont fixées par la symétrie, la longueur de la liaison r et l'angle de liaison θ . Par conséquent, la grandeur de ϕ est contrainte en fonction de r et θ . Dans γ -Se, l'angle dièdre tourne dans le même sens en se déplaçant le long d'une chaîne pour former un pas en spirale de trois atomes. En α -Se, le signe de ϕ alterne lorsque vous déplacez autour de l'anneau. Dans Se-a, des variations aléatoires du signe de l'angle dièdre conduisent à des régions de structure en anneau et à des structures en forme de chaînes. Si + et - sont utilisés pour indiquer la phase relative des angles dièdres, alors

une séquence du type + - + - est en forme d'anneau, et une séquence de +++ ou --- est en forme de chaîne [57].

La figure III.2 montre une chaîne de sélénium qui peut être caractérisée comme +++ - + - + ---. Ce modèle suppose seulement l'ordre moléculaire local dans la chaîne de sélénium, et il a été utilisé avec succès pour expliquer les spectres vibrationnels de Se-a pour tenir compte de la présence de diverses caractéristiques spectrales semblables à Se_8 dans les spectres d'absorption infrarouge et de diffusion Raman [59]. D'autres études structurales de Se-a considèrent également ce modèle de chaîne aléatoire [60, 61].

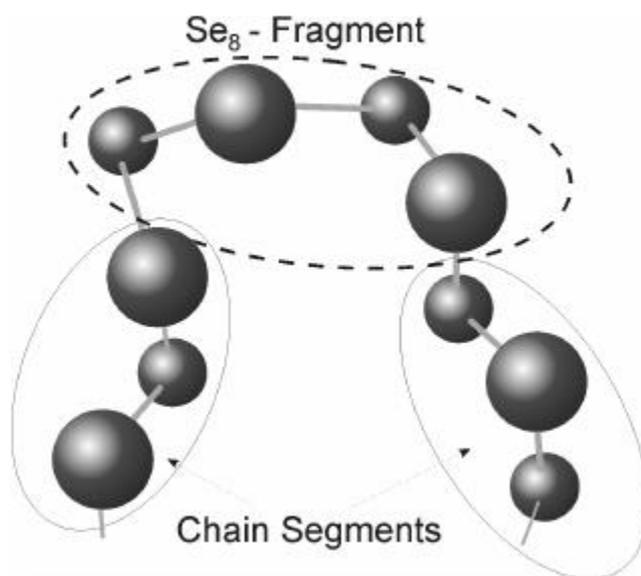


Figure III. 2. Le modèle de chaîne aléatoire de la structure de Se-a montrant des régions localisées en forme d'anneau et en forme de chaîne [59]

III.2. Défauts dans Se-a

Une caractéristique commune à tous les chalcogènes amorphes est la présence de défauts correspondant à certains des atomes étant sous et sur-coordonnés. Plusieurs configurations de liaison différentes pour Se ont été identifiées et sont représentées sur la figure III.3. Le double coordonné Se_2^0 est l'état de liaison d'énergie le plus bas, et est impliqué dans la liaison de structure normale du solide. Le défaut électriquement neutre le plus bas, l'atome coordonné trigonalement Se_3^0 , a trois électrons de valence dans les états de liaison et un électron dans un état anti-liaison. Un autre défaut neutre Se_1^0 , l'extrémité de chaîne coordonnée

séparément, possède trois électrons de valence dans des états non liants et un électron disponible pour la liaison [62].

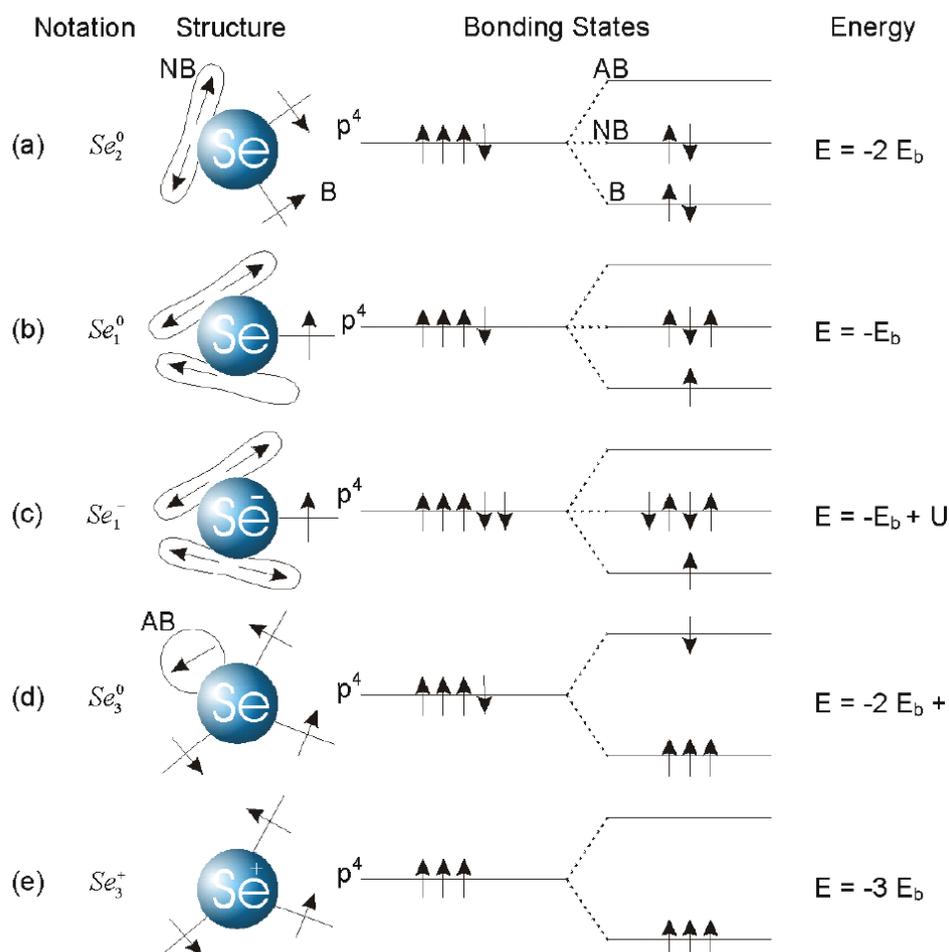


Figure III. 3. Structure et énergie des configurations de liaison simples pour les atomes Se. Les lignes droites représentent les orbitales de liaison, les lobes représentent les orbitales à paire unique (non liées) et les cercles représentent les orbitales anti-liantes. L'énergie d'une paire isolée est considérée comme l'énergie nulle. [62]

L'absence d'un signal détectable de résonance de spin électronique (ESR) indique qu'il n'y a pas de liaisons non appariées (pendantes) dans la structure Se-a [63]. Cela suggère qu'il y a très peu de ces défauts neutres. Cependant, on pense qu'il y a une grande concentration (10^{18} - 10^{20} cm^{-3}) de défauts structuraux chargés (VAP). Ces défauts sont indiqués sur la figure III-4 en tant que Se_1^- et Se_3^+ [64]. Ces types de défauts sont prédominants parce que la formation d'une paire diamagnétique de centres de VAP chargés sous et sur-coordonnés est énergétiquement plus favorable que la formation de défauts singulièrement ou triplement

coordonnés, Se_1^0 et Se_3^0 . Par exemple, une liaison pendante Se_1^0 peut abaisser son énergie en s'approchant de la paire solitaire sur l'atome normalement coordonné Se_2^0 pour générer une paire d'alternance de valence intime (IVAP). La diffusion des espèces résultantes peut réduire l'énergie libre de Gibbs du solide.

La figure III.4 est une représentation schématique d'une structure Se-a typique avec un centre IVAP et illustre le défaut d'énergie le plus bas dans les verres de chalcogène.

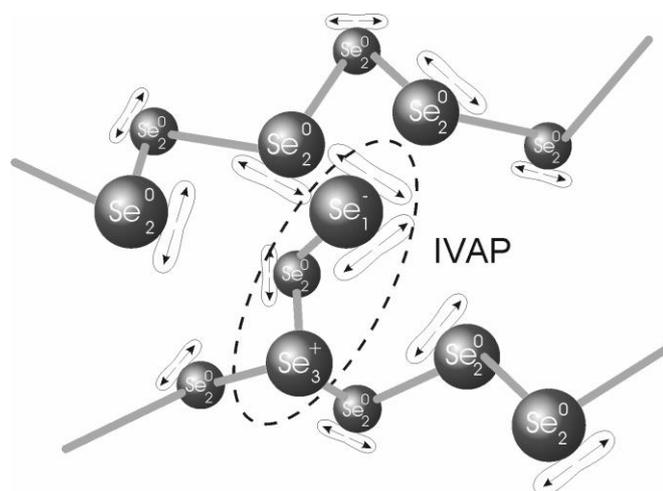


Figure III. 4. Illustration de la structure Se-a détaillant un défaut IVAP [24].

De nombreuses propriétés photoélectriques de Se-a et de ses alliages peuvent être expliquées qualitativement en utilisant des concepts basés sur les défauts de type VAP et IVAP. La physique de ces processus a été largement discutée dans la littérature [24,65]. Leur existence et les réactions de défauts possibles qui peuvent se produire dans la structure ont conduit à beaucoup de prédictions importantes et beaucoup de perspicacité dans le comportement des semi-conducteurs chalcogènes.

III.3. Densité des états et transport dans Sélénium amorphe stabilisé

Les propriétés de sélénium amorphe et ses alliages ont été largement étudiées en raison de leur importance technologique particulièrement en xérographie au cours des années 1960 et 1970. Les observations expérimentales des propriétés électroniques et optiques de Se-a sont principalement interprétées à l'aide de son diagramme de bandes de densité d'états (DOS). Malheureusement, même si les propriétés des photoconducteurs Se-a sont bien étudiées, il existe encore un certain nombre de controverses entourant la forme exacte de la fonction DOS

et, par conséquent, la nature exacte du transport des électrons et des trous. Cette section décrit certaines propriétés de Se-a par rapport à la fonction DOS actuellement acceptée.

La figure III.5 illustre le modèle qui décrit la DOS dans le Se-a, il a été extrait de diverses expériences. Initialement proposé par Abkowitz [66] en 1988 comme une extension du modèle Owen-Marshall, ses caractéristiques sont une densité décroissante d'états localisés des queues de bande, avec des pics proches des queues de bande de valence et de conduction. Ces pics sont connus comme des pièges d'électrons et des trous peu profonds. Près du niveau de Fermi, il y a deux pics supplémentaires dans la DOS, qui sont présentent des pièges profonds.

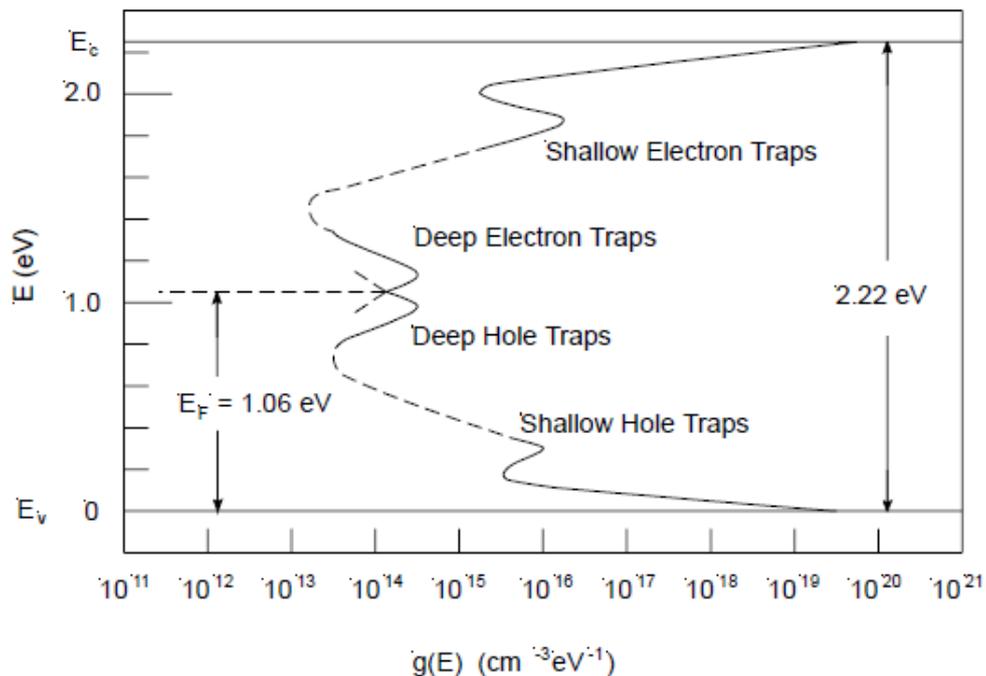


Figure III. 5. La densité d'états pour le sélénium amorphe déterminé à partir de mesures expérimentales [66].

Benkhedir et al. [44], appuyant sur des mesures TPC et TOF et plus particulièrement du photocourant pré-transitoire, ont déduit, les positions de deux défauts neutres peu profonds, qui se caractérisent par une fréquence de tentatives d'échappement faible par rapport à celle des défauts chargés D^+ et D^- , (à 0.3 eV au-dessous de E_c et à 0.2 eV au-dessus de E_v). Ces centres ont été attribués à une configuration moléculaire spécifique où deux orbitales voisines à paire unique sont parallèles, plutôt que perpendiculaires comme c'est le cas pour la configuration optimale de Se-a. Sur la base de la technique TOF et de l'analyse PTPA (post-transit photocurrent analysis) deux niveaux de défauts chargés D^- et D^+ sont positionnés à environ 0.4

eV au-dessus de E_V et à 0.53 eV sous E_C respectivement. Des pièges profonds à électrons et à trous situés au voisinage du niveau de Fermi ont été déduits à basse température, à partir des mesures de la photoconductivité en régime permanent. Le fait que ces pièges profonds à électrons et à trous soient situés au voisinage du niveau de Fermi rend difficile la localisation exacte de leurs positions énergétiques.

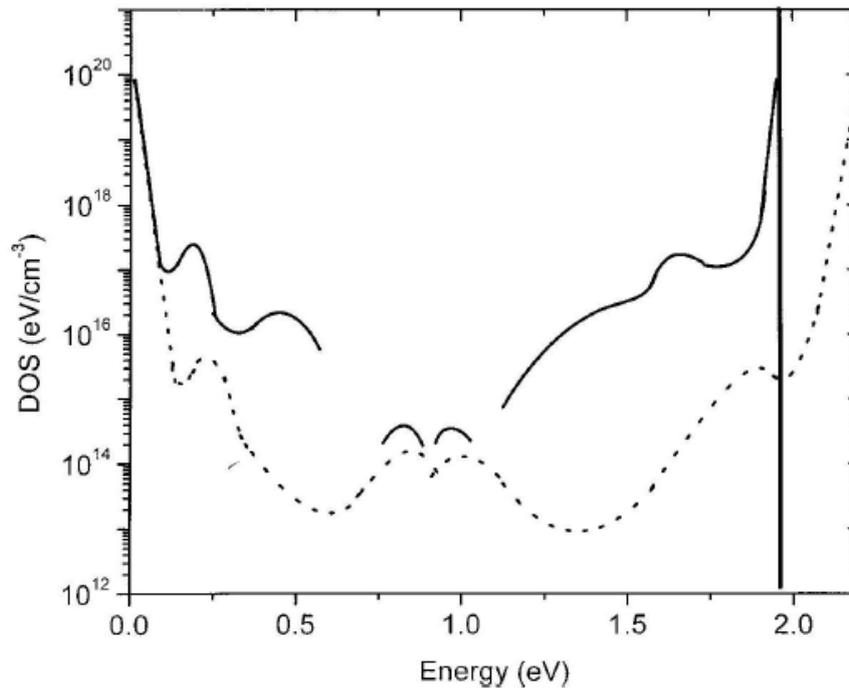


Figure III. 6. Densité d'états dans le gap de mobilité de Se-a telle qu'elle est proposée par Benkhedir et al. (ligne complète) et proposée par Abkowitz (ligne pointillée) [44].

Plus récemment, Kasap et al. [67] d'après leurs travaux sur le S-a qui prennent en compte les mesures du photocourant au temps de vol (TOF) des électrons et des trous, en fonction du champ appliqué, de la température et de l'épaisseur de l'échantillon. Ils indiquent, comme illustré sur la figure III-7, qu'à l'intérieur du gap de mobilité de Se-a, la distribution DOS au voisinage de la bande de conduction est caractérisée par la présence de pics associés aux défauts VAP et IVAP qui ont été calculés en utilisant l'approche des premiers principes. La queue de la bande de conduction est probablement étroite et insignifiante par rapport à l'influence des deux pics cardinaux à 0.30 et 0.45 eV au-dessous de E_C sur le transport d'électrons. Pendant ce temps, la distribution de DOS au voisinage de la bande de valence est pratiquement sans relief et est dominée par une énorme bande de queue qui dissimule toute l'influence possible des défauts. Ils ont proposé que cette asymétrie des queues de bande de valence et de conduction

est fait référence à la nature de la bande de conduction dans Se-a qui provient d'états antiliants alors que la bande de valence qui est générée par des couples solitaires [52].

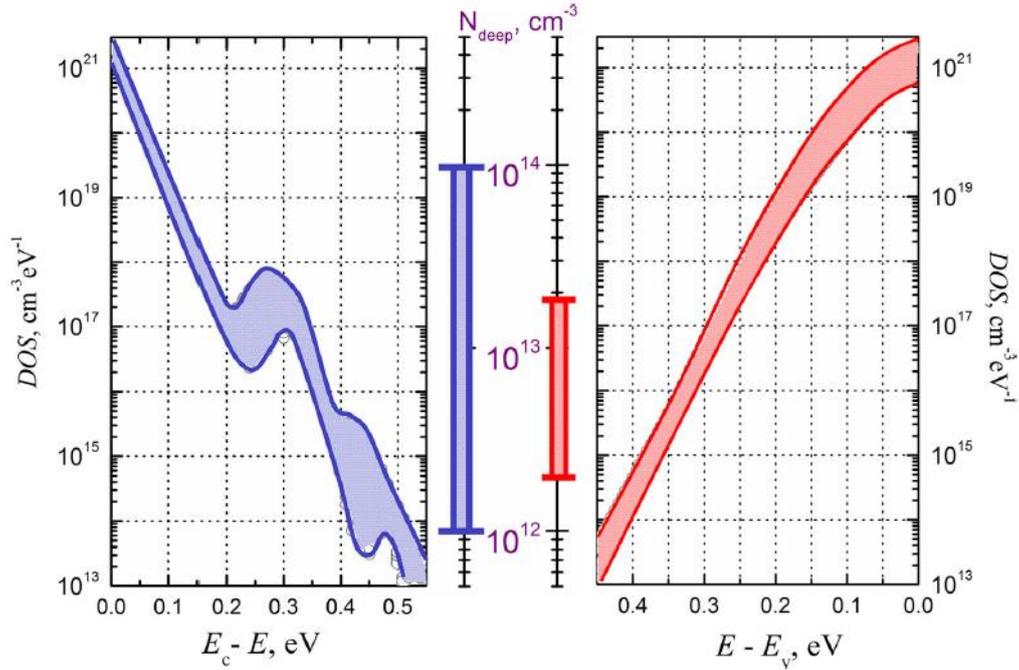


Figure III. 7. Modèles DOS généralisés de (Se-a) pur et (Se-a dopé avec 0,2-0,5% As et 0-10 pm Cl) [67].

Le volet de gauche montre DOS au voisinage de la bande de conduction extraite des photocourants TOF d'électrons. Le volet de droite montre le DOS au voisinage de la bande de valence extraite des photocourants TOF du trou. La partie centrale montre les concentrations totales de pièges profonds pour les électrons et les trous dont les distributions d'énergie ne peuvent pas être résolues dans les expériences actuelles en raison de la libération thermique insignifiante de ces états dans le temps des expériences TOF.

L'ensemble de modèles ci-dessus confirme l'existence de diverses densités de défauts dans le gap de mobilité, qui influent directement sur la mobilité des porteurs de charge. Des résultats expérimentaux de la mobilité dans Se-a indiquent que les trous et les électrons sont mobiles et activés thermiquement à basse température. En outre, on pense que cette mobilité est contrôlée par les pièges peu profonds. Cela signifie que la mobilité effective est la mobilité microscopique des porteurs de charge dans les états étendus réduite par les actions de piégeage et relâchement.

$$\mu = \theta \mu_0 = \frac{p_{free}}{p_{libre} + p_{piégé}} \mu_0 \quad (\text{III.1})$$

Où θ est le facteur de réduction de la mobilité, p_{libre} est la concentration des porteurs dans la bande de conduction et $p_{piégé}$ est la concentration des porteurs occupants les pièges peu profonds.

Pour un ensemble discret de pièges peu profonds mono-énergétiques, on peut montrer que la mobilité des trous devient :

$$\mu = \mu_0 \left[1 + \frac{N_t}{N_v} \exp\left(\frac{E_t}{k_B T}\right) \right]^{-1} \approx \mu_0 \frac{N_v}{N_t} \exp\left(-\frac{E_t}{k_B T}\right) \quad (\text{III.2})$$

Où N_t est la concentration des pièges peu profonds, N_v est la densité des états au queue de la bande de valence E_v , et E_t l'énergie des centres de piégeage considérée à partir de E_v . À une température suffisamment basse, la mobilité peut être exprimée par la forme d'Arrhenius en supposant que $p_{piégé} \gg p_{libre}$, lorsque la température augmente μ approche de μ_0 [59].

Il a été montré que les deux types des états localisés associés aux centres de piégeage, peu profonds et profonds, dans la bande interdite sont dus à divers défauts structuraux thermodynamiquement stables à température ambiante [68]. Les états profonds sont d'un intérêt particulier car ils contrôlent les durées de vie des porteurs, ou le temps de piégeage. La nature exacte des pièges dans le Se-a n'a pas été encore déterminée définitivement, mais il est actuellement admis qu'ils sont dus à des défauts de type VAP dans la structure atomique de Se-a (Se_1^- et Se_3^+).

Le Se-a Pure est instable et tend à se cristalliser en fonction des conditions ambiantes. D'après des analyses structurales sur le Se-a, le processus de cristallisation pouvait être ralenti par l'ajout de petites quantités de As (0,2% -0,5%). Puisque les atomes de l'Arsenic ont une valence de 3, ils sont triplement liés et lient les chaînes Se, ce qui augmente la viscosité de la structure amorphe et empêche la cristallisation. Cependant, l'ajout de As augmente le nombre de défauts VAP qui agissent comme des pièges de trous, de sorte que la durée de vie des trous diminue. Cela peut être compensé en ajoutant quelques ppm d'un halogène (Cl). [69]

Le Se-a thermiquement stable avec des bonnes propriétés de transport peut être obtenu en ajustant les quantités de As et Cl afin d'équilibrer le nombre de défauts VAP. Le matériau résultant est appelé Se-a stabilisé. L'effet de compensation de As et Cl sur les propriétés de transport de charge des photoconducteurs Se-a est actuellement un axe de recherche, car des problèmes fondamentaux restent à résoudre [70, 71].

Tableau III. 1. Résumé les propriétés de transport d'un film photoconducteur Se-a stabilisé typique [59].

Propriété	L'intervalle typique	Commentaire
Mobilité des trous $\mu_k(cm^2/Vs)$	0.12 – 0.14	Bien reproductible, piège probablement peu profond contrôlé
Mobilité des électrons $\mu_e(cm^2/Vs)$	0.003 – 0.006	Diminue rapidement avec addition de As, probablement piège peu profond contrôler
Durée de vie des trous $\tau_k(\mu s)$	20 – 200	Dépend de la température du substrat
Durée de vie des électrons $\tau_e(\mu s)$	200 – 1000	Sensible à de petites quantités d'impuretés
Gamme des trous $\mu_k\tau_k(cm^2/V)$	2×10^{-6} to 2×10^{-5}	Sensiblement élevé
Gamme des électrons $\mu_e\tau_e(cm^2/V)$	1×10^{-6} to 6×10^{-6}	Un peu élevé

III.4. Propriétés optiques

La conductivité de Se-a, comme beaucoup d'autres matériaux semi-conducteurs, augmente considérablement avec l'exposition à la lumière en raison d'une augmentation de la densité de porteurs de charge dans le matériau. Ce phénomène est connu sous le nom de photoconductivité ; un photon optique incident avec une énergie suffisante peut exciter un électron de la bande de valence dans la bande de conduction. La probabilité que l'absorption se produise est déterminée par le coefficient d'absorption optique α du matériau. Cette valeur dépend de l'énergie du photon incident et de l'amplitude du DOS aux bords de la bande. Si l'énergie du photon incident est inférieure à la bande interdite, une absorption négligeable se produira. Comme l'énergie des photons incidents dépasse la valeur de la bande interdite, l'amplitude du coefficient d'absorption augmente rapidement.

Des études expérimentales ont montré que le coefficient d'absorption optique de Se-a présente un bord d'Urbach de la forme [72] :

$$\alpha(h\nu) = 7.35 \times 10^{-12} \exp(h\nu/0.058) \text{ cm}^{-1} \quad (\text{III.3})$$

Ce qui correspond à l'excitation des porteurs de charge des états localisés intermédiaires aux états étendus. À des énergies de photons plus élevées, le coefficient d'absorption obéit [73] :

$$\alpha(h\nu) \sim (h\nu - E_0) \quad (\text{III.4})$$

où $E_0 \sim 2.05 \text{ eV}$ est la bande interdite optique à température ambiante. Ce comportement a été attribué à la forte augmentation de la densité des états aux bords de la bande. Une dépendance suivant la loi de Tauc :

$$\alpha(h\nu) \sim (h\nu - E_0)^2 \quad (\text{III.5})$$

a également été observé avec une bande interdite optique $E_0 \sim 1.9 \text{ eV}$.

L'absorption d'un photon optique entraîne la génération d'une paire électron-trou; un électron excité à la bande de conduction laisse un trou dans la bande de valence. L'efficacité quantique η détermine la probabilité qu'une paire générée soit séparée par le champ électrique, et c'est un autre paramètre optique important des matériaux semiconducteurs. Les paires qui ne sont pas séparées par le champ se recombinent rapidement et ne contribuent pas au courant de conduction.

L'efficacité quantique dans Se-a s'est avérée présenter une forte dépendance au champ, même pour des énergies de photons bien au-dessus du gap optique. La dépendance de α et η sur l'énergie des photons $h\nu$ et le champ électrique E est illustrée à la figure III.8.

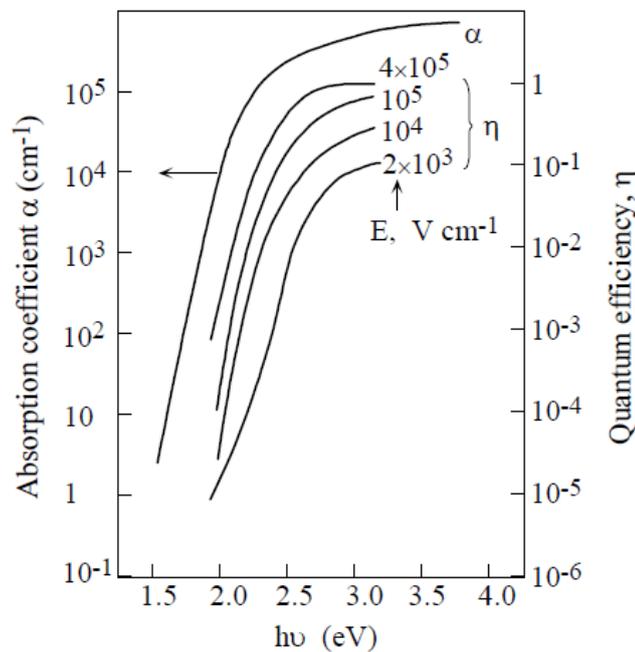


Figure III. 8. Coefficient d'absorption α et efficacité quantique η dans Se-a en fonction de l'énergie des photons incidents $h\nu$ dans différents champs appliqués. [74]

Le mécanisme de l'efficacité quantique dépendante du champ observé dans Se-a peut-être expliqué par la théorie d'Onsager pour la dissociation des paires photogénérées [74]. La théorie d'Onsager calcule essentiellement la probabilité qu'une paire se diffuse séparément pour un champ électrique donné E et une température T . L'efficacité quantique peut être exprimée comme :

$$\eta = \eta_0 f(F, T, r_0) \quad (\text{III.6})$$

Où $\eta_0(h\nu)$ est l'efficacité quantique du processus de photogénération intrinsèque, $f(E, T, r_0)$ est la probabilité qu'une paire se sépare, et r_0 est la séparation initiale de la paire photo-générée.

CHAPITRE IV

Préparation et caractérisation

Chapitre IV. Préparation et caractérisation

IV.1. Préparation des films photoconducteurs de sélénium amorphe

Comme indiqué précédemment, il y a eu un regain d'intérêt pour les matériaux amorphes purs et au Se-a en raison de leurs applications commercialisées en imagerie par rayons X en tant que photoconducteurs à rayons X. La difficulté de produire des films photorécepteurs en alliage homogènes de sélénium est connue depuis le début du dépôt sous vide. La qualité électronique des films de sélénium amorphe (Se-a) nécessite que la température du substrat pendant le dépôt sous vide soit aussi élevée que possible, au-dessus de la température de transition vitreuse. Ceci, à son tour, conduit finalement à des films cristallisés, qui ont une conductivité relativement élevée et ne sont donc pas utiles en tant que photoconducteurs. Une variété de matériaux de chalcogène amorphe stables peuvent être préparés en masse, en films minces / épais et sous des formes multicouches en utilisant une trempe à l'état fondu, un dépôt sous vide et d'autres techniques moins courantes.

Divers effets uniques et propriétés physiques inhabituelles inhérentes aux matières solides non oxydées à base de chalcogénures amorphes purs et alliées amorphes, contenant du sélénium, du soufre et du tellure, n'ont été observés dans aucune autre matière solide, qu'elle soit organique ou inorganique. Des chalcogénures amorphes peuvent être préparés au moyen de plusieurs méthodes relativement simples et peu coûteuses. Parmi ceux-ci, les plus exploités sont les suivants [1] :

- Technique de fusion-trempe utilisée pour la fabrication des verres.
- Evaporation sous vide avec dépôt ultérieur sur différents substrats.
- Enduction centrifuge (spin coating).
- Technologie de fibre

En plus de ces techniques, il existe des méthodes technologiques spéciales, telles que la radiofréquence ou la pulvérisation par faisceau laser.

Face à la question des applications d'imagerie des chalcogènes amorphes, les chercheurs ont des arguments convaincants selon lesquels un film mince et / ou épais de chalcogènes amorphes, préparés par évaporation sous vide avec dépôts ultérieurs sur des substrats, ne sont pas seulement des candidats potentiels pour la formation d'images numériques en diagnostic médical. Aujourd'hui, ils sont également utilisés avec succès dans les tubes de collecte HDTV et les supports pour le stockage optique (holographique) d'une densité d'informations élevée [1].

En raison de l'importance des applications récemment commercialisées dans l'imagerie par rayons X avec des photoconducteurs à rayons X, il y a eu un regain d'intérêt pour les caractéristiques de croissance d'une couche particulièrement épaisse de Se amorphe. Le sélénium amorphe satisfait à trois conditions nécessaires pour être utilisé comme photoconducteur à rayons X dans les systèmes d'imagerie. Tout d'abord, il a une bonne photosensibilité aux rayons X, produisant ainsi un signal élevé. Deuxièmement, il a une très haute résistance et cela limite le courant sombre. Troisièmement, il peut être facilement et relativement peu coûteux préparé par évaporation sous vide sous la forme de films épais de grande surface ayant des propriétés reproductibles. La grande surface est nécessaire pour la radiographie thoracique humaine [75].

Les films Se-a de qualité électronique, avec une bonne durée de vie des électrons et des trous, requièrent que la température du substrat pendant le dépôt sous vide soit aussi élevée que possible, au-dessus de la température de transition vitreuse. Mais cela conduit finalement à des films cristallisés ou polycristallins, qui ont une conductivité élevée et ne sont donc pas utiles en tant que photoconducteurs. Le dépôt sous vide d'un film de Se-a sur un substrat produira un film amorphe ou polycristallin.

Dans le même temps, il convient de noter que la majorité des articles sur les films Se-a revêtus sous vide publiés plus tôt (dans les années 1970 et 1980) révèlent peu de détails sur les conditions d'application sous vide.

IV.2. Préparation des échantillons et techniques expérimentales

Les propriétés de transport de charge des SC-a sont particulièrement intéressantes car elles déterminent la performance de tels dispositifs. La caractérisation de ces propriétés repose sur des mesures expérimentales directes puisque les déterminations théoriques sont difficiles en raison des complexités découlant de l'état désordonné du matériau. En fait, les résultats de ces expériences peuvent être utilisés pour sonder la nature du transport électronique dans ces matériaux.

IV.2.1. Préparation des échantillons de Se-a et dopé

Des couches de sélénium amorphe d'épaisseur variable de 10 à 20 μm ont été évaporées à partir de Se pur à 99,995% ou de Se dopé par le chlore (Se-a + 12.5 ppm Cl et Se-a + 67 ppm Cl) sur des substrats en verre Corning 7059 à haute résistivité. Pour les mesures électriques, les configurations à cellules coplanaires étaient principalement utilisées avec des électrodes en or

évacuées sur certains échantillons en vrac du Se dopé par le Chlore. Les cellules ont des électrodes en or évaporées sur le dessus des films avec des zones actives de 0,5 mm x 10 mm. Des électrodes en aluminium ont été utilisées pour les cellules sandwich, l'une pré-déposée sur le substrat en verre et les autres étant des points circulaires semi-transparents de 2 ou 4 mm de diamètre. La température du substrat n'a pas été régulée pendant les évaporations, mais l'examen, par rayons X, de plusieurs films a montré qu'ils étaient complètement amorphes.

IV.2.2. La photoconductivité

Les techniques de la photoconductivité sont depuis longtemps utilisées pour l'étude des matériaux SC-a (détermination des niveaux électroniques, des niveaux de pièges, de la mobilité des porteurs de charge des électrons ou des trous). Elles permettent d'obtenir des renseignements précis sur les états localisés (les défauts) dans le gap de mobilité. De plus, elles impliquent non seulement les processus de génération, recombinaison et piégeage des porteurs de charge, mais aussi les différents mécanismes de transport soit la conduction par le processus de piégeage multiple à travers les états étendus ou le processus de saut à travers les états localisés des queues des bandes.

IV.2.2.1. Principe de la photoconductivité

Le principe de la photoconductivité repose sur la génération des porteurs de charge tels que les électrons et les trous provoqués par l'absorption des photons d'énergie égale ou supérieure au gap optique du matériau étudié. Les porteurs de charge photogénérés sont ensuite séparés, en appliquant un champ électrique, puis collectés vers les électrodes de contact, comme le montre la figure IV.2. Il existe de nombreuses configurations pour ce genre d'expériences, mais dans tous les cas un contact électrique doit être établi entre l'échantillon et le circuit de mesure. En plus, cette technique permet d'accéder de façon simple et non ambiguë au nombre de porteurs excités. Il faut noter qu'il existe deux régimes différents dans cette technique à savoir : le régime transitoire et le régime stationnaire. Cette méthode, en régime transitoire, est utilisée dans cette thèse afin d'observer la variation du photocourant du Se-a dopé avec le chlore en fonction de la température et le champ électrique appliqué pour étudier l'influence des ajouts sur les propriétés électroniques du Se-a [76]. Les résultats seront présentés dans le cinquième chapitre de ce manuscrit.

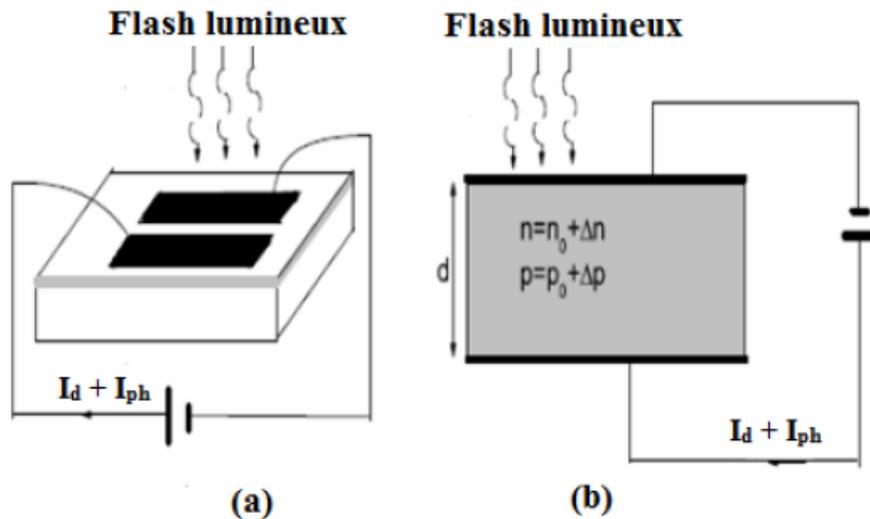


Figure IV. 1. Représentation schématique de la photoconductivité transitoire, (a) configuration coplanaire et (b) configuration sandwich.

IV.2.2.2. La photoconductivité transitoire (TPC)

La figure IV.3 illustre le dispositif expérimental permettant de décrire le principe de la photoconductivité transitoire (TPC de l'anglais Transient Photo-Conductivity). En effet, la technique conventionnelle, la plus couramment utilisée, est constituée de deux électrodes coplanaires déposées sur la surface supérieure de l'échantillon soumis à la caractérisation. Une tension continue V est appliquée à l'échantillon entre les deux électrodes. Des porteurs de charge (électrons-trous) sont créés en excès entre les deux électrodes par une impulsion lumineuse très rapide et pénétrante, juste après la suppression de l'éclairage, ces porteurs disparaissent avec une constante du temps τ sous régime transitoire. Par définition cette constante du temps est la durée de vie de ces porteurs photogénérés. De plus, il se produit une relaxation des porteurs générés à travers les états de queues des bandes qui s'explique par une diminution de la photoconductivité appelée photoconductivité transitoire. Il est préférable d'éviter une lumière fortement absorbée et donc une forte absorption à la surface de l'échantillon car celle-ci est très déficiente et ne reflète pas les propriétés en vrac du matériau étudié. Le photocourant mesuré contient des informations sur le DOS du matériau.

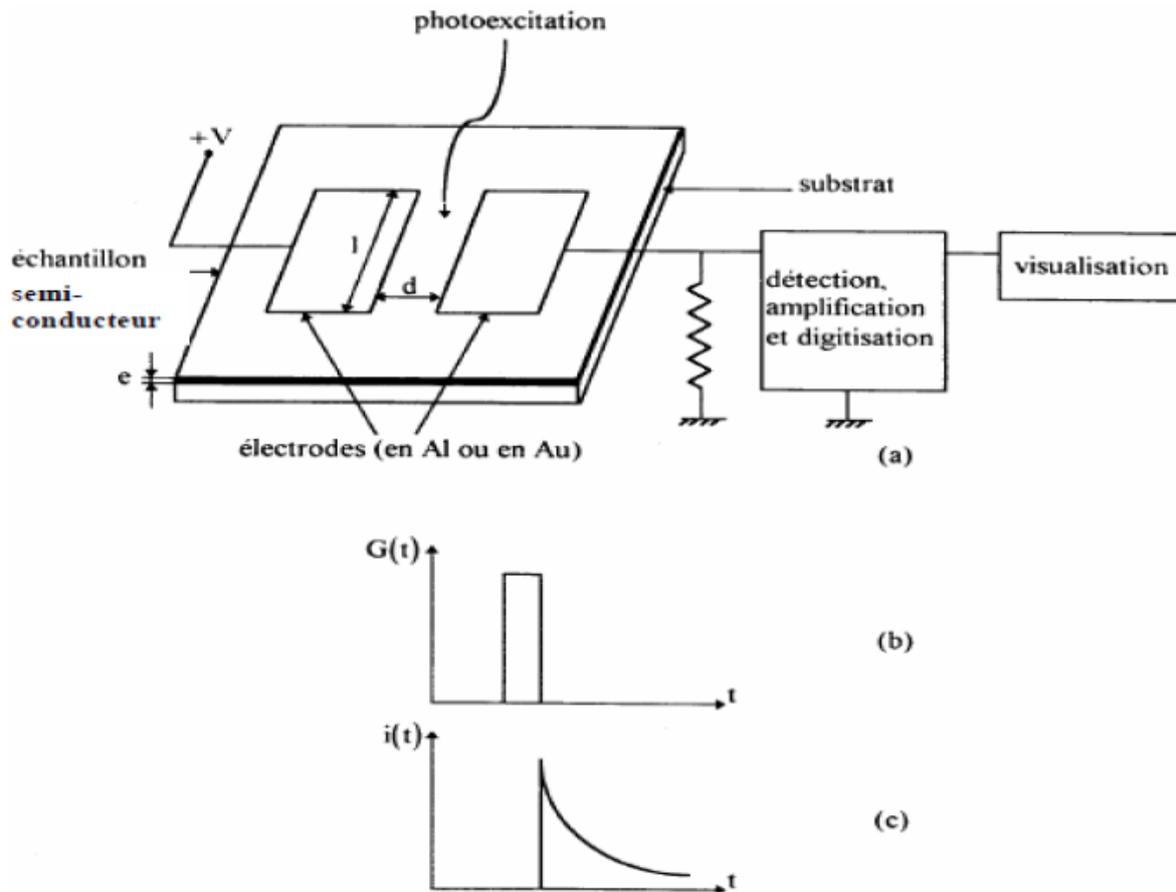


Figure IV. 2.Principe de la photoconductivité transitoire (TPC) [76]

IV.2.2.3. Technique de la photoconductivité transitoire à temps de vol (TOF)

La technique TOF mesure la réponse transitoire due à la dérive des porteurs de charge injectés à travers un milieu fortement résistif. La figure IV.4.a illustre les principes de cette technique. Un solide sans trap d'épaisseur L est pris en sandwich entre deux électrodes métalliques, A et B. l'un est connectée à une source de tension, et l'autre est mise à la masse à travers une résistance faible par rapport à la résistance de l'échantillon, de sorte que le champ appliqué apparaît presque entièrement sur l'épaisseur de l'échantillon.

Des paires électron-trou sont générées sous l'électrode supérieure par une courte impulsion de rayonnement d'excitation. Une impulsion d'excitation optique peut être utilisée pourvu que l'électrode supérieure soit transparente ou semi-transparente. Si la longueur d'onde de la source est choisie telle que la profondeur d'absorption δ du rayonnement soit faible par rapport à L , alors les électrons seront immédiatement collectés à l'électrode A. Les trous injectés

dérivront vers l'électrode B sous l'influence du champ appliqué et induira un photocourant transitoire $i_{ph}(t)$ à travers la résistance externe R. Le photocourant transitoire dû à la dérive des électrons est mesuré en inversant simplement la polarité de la polarisation appliquée.

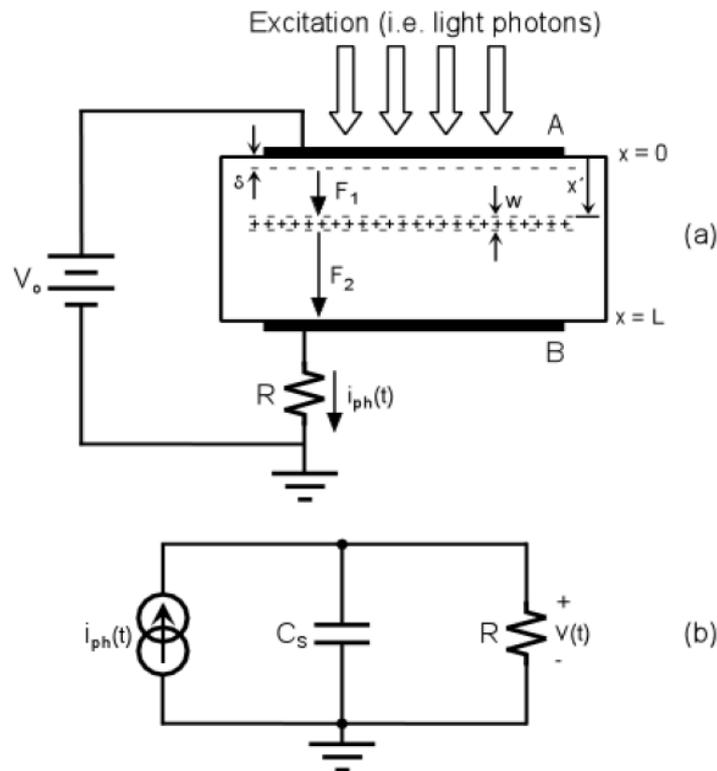


Figure IV. 3. Principe de la technique TOF sont illustrés dans ; (a) le diagramme schématisé et (b) le circuit équivalent de petit signal en courant alternatif [59].

La source d'excitation utilisée pour injecter la charge dans l'échantillon doit être soigneusement sélectionnée afin de simplifier l'analyse de la réponse photocourant transitoire [44].

- Premièrement, la longueur d'onde du rayonnement incident doit être choisie de sorte que la profondeur d'absorption δ soit petite par rapport à l'épaisseur de l'échantillon. Cela garantit qu'un seul type de porteurs de charge dérive sur toute la longueur de l'échantillon. Des précautions doivent cependant être prises pour s'assurer que la profondeur d'absorption n'est pas trop petite ; les porteurs qui sont générés trop près de la surface du matériau seront piégés par des défauts de surface et ne contribueront pas au courant.
- Deuxièmement, la durée de l'impulsion d'excitation devrait être beaucoup plus courte que le temps nécessaire pour que les porteurs dérivent sur l'épaisseur du matériau. Cela

garantit que les porteurs injectés dérivent sous la forme d'une plaque de charge étroite d'une largeur w très inférieure à l'épaisseur du matériau étudié.

- Enfin, l'intensité du rayonnement incident doit être faible pour que les porteurs injectés ne perturbent pas le champ interne ; cette exigence garantit que l'expérience est réalisée dans de petites conditions de signal.

Le mécanisme conduisant au photocourant dans peut être compris en considérant l'effet des trous injectés sur le champ électrique dans l'échantillon. La durée de l'impulsion d'excitation est courte par rapport au temps nécessaire pour que les trous injectés dérivent sur la longueur de l'échantillon. Par conséquent, les trous injectés forment une plaque de charge positive de largeur $w \ll L$ qui dérive vers l'électrode inférieure avec une vitesse de dérive v_d . Considérez cette feuille de charge à une position x' dans le solide, comme le montre la figure IV.3.a. En l'absence de charge d'espace, les champs électriques E_1 et E_2 sont constants et dépendent de la position de la feuille de charge dans le solide [77], c'est-à-dire :

$$E_1 = E_0 + \frac{ep_0w}{\varepsilon} \left(\frac{x'}{L} - 1 \right) \quad \text{IV.1}$$

$$E_2 = E_0 + \frac{ep_0w}{\varepsilon} \left(\frac{x'}{L} \right) \quad \text{IV.2}$$

Dans les équations 1 et 2, p_0 est la concentration de trous dans la plaque de charge, et ε est la permittivité diélectrique du solide. Ces expressions indiquent que la présence de la feuille de charge perturbe légèrement le champ électrique appliqué ($E_0 = V_0/L$). Cet écart dans le champ électrique produit la force responsable de l'induction du courant dans le circuit externe.

Si le photocourant TOF doit être utilisé pour déterminer la mobilité de dérive du paquet de charges, il est important que le terme de perturbation des équations IV.1 et IV.2 soit négligeable par rapport au champ appliqué, c'est-à-dire ($ep_0/\varepsilon \ll V_0/L$). Cette condition est réalisée lorsque la charge injectée totale Q_0 est très inférieure à la charge sur les électrodes telle que déterminée par $C_s V_0$, où C_s est la capacité de l'échantillon. C'est ce qu'on appelle la condition de petit signal et cela signifie que, en première approximation, le champ dans le solide peut être considéré comme uniforme, et que le paquet de charge se déplace à une vitesse de dérive constante. Si la perturbation du paquet de trous est comparable au champ appliqué, alors l'analyse devient beaucoup plus complexe et doit inclure les effets de la perturbation de charge d'espace.

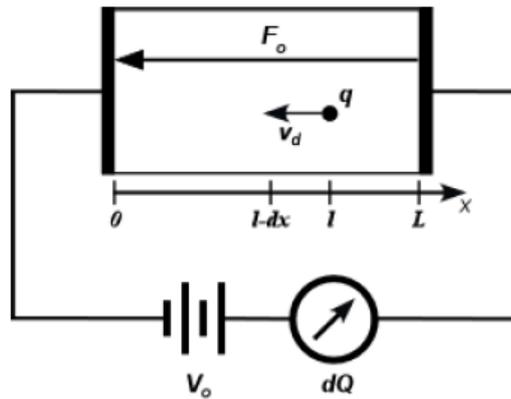


Figure IV. 4. Mouvement d'une charge q d'une distance dx dans l'échantillon induit une charge dQ à circuler dans le circuit externe.

Le signal photocourant produit dans le circuit externe en raison de la dérive de la feuille de charge peut être déterminé en utilisant le théorème de Ramo. Considérons une charge positive q générée à une position l dans un milieu fortement résistif avec un champ appliqué E_0 , comme le montre la figure IV.4. La charge dérive vers la gauche avec une vitesse de dérive constante de $v_d = \mu E_0$, où μ est la mobilité de la charge dans le milieu. Le temps de transit t_T est défini comme le temps nécessaire pour que la charge dérive de son point de génération vers l'électrode collectrice, c'est-à-dire ($t_T = l/v_d$). Le mouvement de la charge dans le solide induit un courant dans le circuit externe de la figure IV.5 qui persiste pendant la durée du temps de transit. Quand il atteint l'électrode, la charge est collectée par la batterie, et le photocourant passe à zéro.

L'amplitude du courant induit dans le circuit externe peut être déterminée par les arguments suivants. D'abord, considérez que la force agissant sur la charge est (qE_0); il s'ensuit que le travail nécessaire pour déplacer la charge à une distance dx est $qE_0 dx$. La batterie dans le circuit externe doit fournir ce travail ; par conséquent, le travail fait dw en déplaçant la charge à une distance dx dans le temps dt est :

$$\eta = \eta_0 f(F, T, r_0) \quad (\text{III.1})$$

$$dw = qE_0 dx = V_0 i_{pd}(t) dt$$

En utilisant $E_0 = V_0/L$ et $v_d = dx/dt$, on peut montrer que la grandeur du courant dans le circuit externe due à la charge de dérive est :

$$i_{ph} = \begin{cases} \frac{qv_d(t)}{L} & 0 < t < t_T \\ 0 & t > t_T \end{cases}$$

L'équation IV.3 peut être appliquée à la situation illustrée à la Figure IV.4 à condition que la condition de petit signal soit remplie dans l'expérience TOF. Le nombre total de trous injectés dans l'expérience TOF est :

$$Q_0 = ep_0wA$$

Où p_0 est la concentration du trou injecté, w est la largeur de la feuille de charge (c'est-à-dire la profondeur d'absorption du rayonnement d'excitation), et A est la surface de la feuille de charge (c'est-à-dire la zone d'exposition). La feuille de charge injectée est étroite par rapport à la longueur de l'échantillon, de sorte que le paquet dérive essentiellement sur toute l'épaisseur du solide L . La vitesse de dérive $v_d = \mu V_0/L$ est constante dans de faibles conditions de signal, donc le temps de transit de la feuille de charge est :

$$t_T = \frac{L}{v_d} = \frac{L^2}{\mu V_0}$$

Où μ est la mobilité de conduction des trous injectés dans le solide. Le photocourant dans le circuit externe dû au mouvement de la feuille de charge injectée est donc :

$$i_{ph} = \begin{cases} \frac{ep_0wAv_d}{L} = \frac{ep_0wA}{t_T} & 0 < t < t_T \\ 0 & t > t_T \end{cases}$$

La réponse de tension transitoire générée par ce photocourant dépend des caractéristiques du circuit externe de la figure IV.3.a. Le petit signal AC équivalent de la configuration TOF est illustré à la figure IV.3.b. Ici, C_s est la combinaison de la capacité de l'échantillon et de la capacité parasite ajoutée par les câbles et l'électronique de conditionnement du signal qui suit. Le photocourant produit un signal de tension qui apparaît à travers l'impédance déterminée par la combinaison parallèle de R et C_s . Si $V(P)$ et $I_{ph}(P)$ sont respectivement les transformées de Laplace du signal de tension et du signal photocourant, on peut alors montrer que :

$$V(P) = \frac{R}{PRC_s + 1} I_{ph}(P)$$

Une expression pour la réponse de tension transitoire $V(t)$ est trouvée en prenant la transformée de Laplace inverse de l'équation ci-dessus. Si la largeur de bande du signal photocourant est arbitrairement définie comme l'inverse du temps de transit, alors il peut être

montré qu'il existe deux solutions dépendant de l'amplitude relative de R et C_s . Si $RC_s \ll t_T$, alors la transformation inverse de Laplace de l'équation IV.7 donne :

$$V(t) \approx \begin{cases} Ri_{ph}(t) & 0 < t < t_T \\ 0 & t > t_T \end{cases}$$

L'équation IV.8 est appelée signal de mode I parce que l'amplitude du signal observé est directement proportionnelle au signal photocourant. Un signal idéal en mode I augmente brusquement lors de la génération du porteur de charge et reste constant jusqu'à ce que les porteurs de charge atteignent l'électrode collectrice, point auquel le signal revient à zéro. Il se prête facilement à l'évaluation de la mobilité de la dérive du porteur de charge puisqu'une variation brusque de l'amplitude du signal se produit lorsque les porteurs quittent l'échantillon.

Si $RC_s \gg t_T$, alors la transformée de Laplace inverse de l'équation IV.7 devient :

$$V(t) \approx \begin{cases} \frac{1}{C_s} \frac{ep_0wA}{t_T} t & 0 < t < t_T \\ \frac{1}{C_s} ep_0wA & t > t_T \end{cases}$$

Qui peut être encore simplifié et exprimé comme :

$$V(t) \approx \frac{1}{C_s} \int_0^t i_{ph}(t') dt' \quad \text{pour } RC_s \gg t_T$$

L'équation 10 est l'intégrale de l'expression pour le signal en mode I, et elle est connue sous le nom de signal en mode V. Ce signal augmente linéairement avec le temps lorsque la feuille de charge traverse l'épaisseur du solide. Après que les porteurs atteignent l'électrode collectrice, le signal de tension reste constant à une valeur proportionnelle à la charge totale injectée. Le signal en mode V est souvent appelé signal transitoire de charge, et il est généralement utilisé pour mesurer la quantité totale de la charge qui est injectée dans le solide.

Dans la discussion précédente, la dépendance temporelle du nombre de porteurs de charge mobiles dans la feuille de charge a été tacitement ignorée en supposant que le solide en question est exempt de pièges de porteurs. Cette hypothèse est généralement invalide pour les semi-conducteurs amorphes ; la nature désordonnée de ces matériaux introduit un grand nombre d'états localisés dans le gap de mobilité du semi-conducteur. Le nombre de porteurs de charge mobiles dans la feuille de charge diminue à mesure que la feuille dérive à travers le solide parce que les porteurs de charge sont piégés dans ces états localisés et retirés de la bande de transport. L'amplitude du photocourant, qui est proportionnelle au nombre de charges dans le paquet, va donc décroître avec le temps du fait du piégeage des porteurs libres.

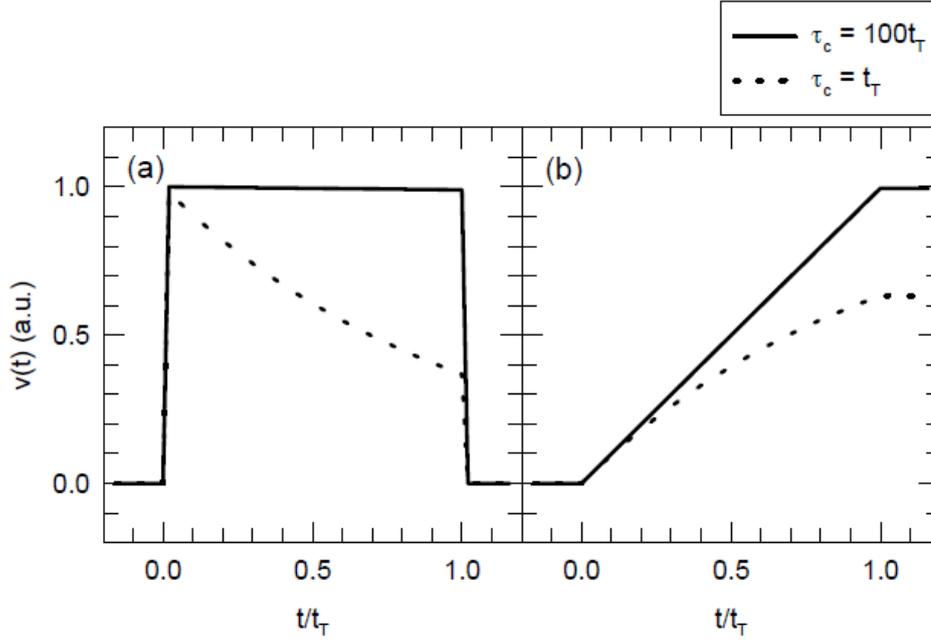


Figure IV. 5. Simulation des signaux transitoires photocourants TOF attendus (a) en mode I et (b) en mode V pour le cas d'absence de pièges (trait plein) et de pièges profonds (ligne pointillée) [59].

Considérons un ensemble de pièges à trous situés à un niveau d'énergie discret situé profondément dans l'espace de mobilité du semi-conducteur et caractérisé par un temps de piégeage moyen τ_c . On suppose que le temps de libération de ces pièges est beaucoup plus long que le temps de transit de la feuille de charge, c'est-à-dire que les porteuses piégées ne sont pas relâchées dans la bande de transport dans l'échelle de temps de l'expérience. On peut montrer que le nombre de porteurs libres contribuant au photocourant décroît exponentiellement lorsque la feuille de charge traverse l'échantillon. L'équation IV.6 peut être modifiée pour tenir compte de cette décroissance, c.-à-d.

$$i_{ph}(t) = \frac{ep_0wA}{t_T} \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right)$$

Le signal en mode I peut être trouver en substituant l'équation IV.11 dans l'équation IV.8 pour obtenir :

$$V(t) \approx \begin{cases} R \frac{ep_0wA}{t_T} \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) & 0 < t < t_T \\ 0 & t > t_T \end{cases}$$

L'expression de signal transitoire en mode V est déterminée par l'intégration de l'équation IV.12 :

$$V(t) \approx \begin{cases} \frac{\tau_c e p_0 w A}{C_s t_T} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) \right) & 0 < t < t_T \\ \frac{\tau_c e p_0 w A}{C_s t_T} \left(1 - \exp\left(-\frac{t_T}{\tau_c}\right) \right) & t > t_T \end{cases}$$

Cette dernière expression, connue sous le nom de la relation de Hecht, a été largement utilisée pour estimer le temps de piégeage des porteurs de charge à partir des signaux photocourants TOF [78]. La figure IV.5 illustre les signaux transitoires en mode I et V attendus dans le cas d'un solide sans piégeage ($\tau_c = 100t_T$) et dans le cas du piégeage profond lourd ($\tau_c = t_T$).

CHAPITRE V

Résultats et discussion

Chapitre V. Résultats et discussion

V.1. Photocourant transitoire (TPC)

V.1.1. Procédure expérimentale

La TPC présente un intérêt fondamental dans la caractérisation des propriétés du Se-a en couches minces, en particulier, elle donne des renseignements importants sur la distribution énergétique des états localisés dans la bande interdite, ces états localisés contrôlent les propriétés du transport électronique.

Dans cette optique, nous avons effectués des mesures TPC sur des couches minces du Se-a dopé avec 12.5 et 67 ppm de Cl. Ces mesures ont été faites en géométrie coplanaire des électrodes inter-digitée avec une distance de 16 μm entre chaque deux contacts successifs, sur des substrats du verre (Corning 7059). Notons que les échantillons d'épaisseur d'environ 10 à 20 μm ont été préparés par la technique d'évaporation thermique sous vide. On polarise l'échantillon sous une tension continue et on mesure le courant en fonction du temps après un flash lumineux pendant une durée de quelques nanosecondes. La manipulation est pilotée par un ordinateur, ce qui assure une bonne reproductibilité des mesures.

V.1.2. Résultats expérimentaux

V.1.2.1. Echantillons (Se-a + 12.5 ppm Cl)

Un ensemble de courbes TPC, mesurées à différentes températures sous une tension de 300V, sont illustrées sur la figure V.1. Alors que le courant global décroît grosso modo comme t^{-1} sur la période d'observation, deux dépressions se manifestent sur les traces TPC. La première, dans la plage de temps de 10^{-6} s, passe clairement à des temps plus longs avec une température décroissante. La deuxième dépression, autour de 10^{-4} s, est plus large et moins prononcée. La position des dépressions sur l'échelle de temps n'est pas influencée par le champ appliqué. Le même comportement TPC a déjà été observé dans des mesures sur des échantillons Se- pur [79]. De même, l'absorption optique dans du Se dopé au Cl à 12,5 ppm, mesurée par spectroscopie de déviation photo-thermique (PDS), correspond à celle obtenue avec du matériau non dopé.

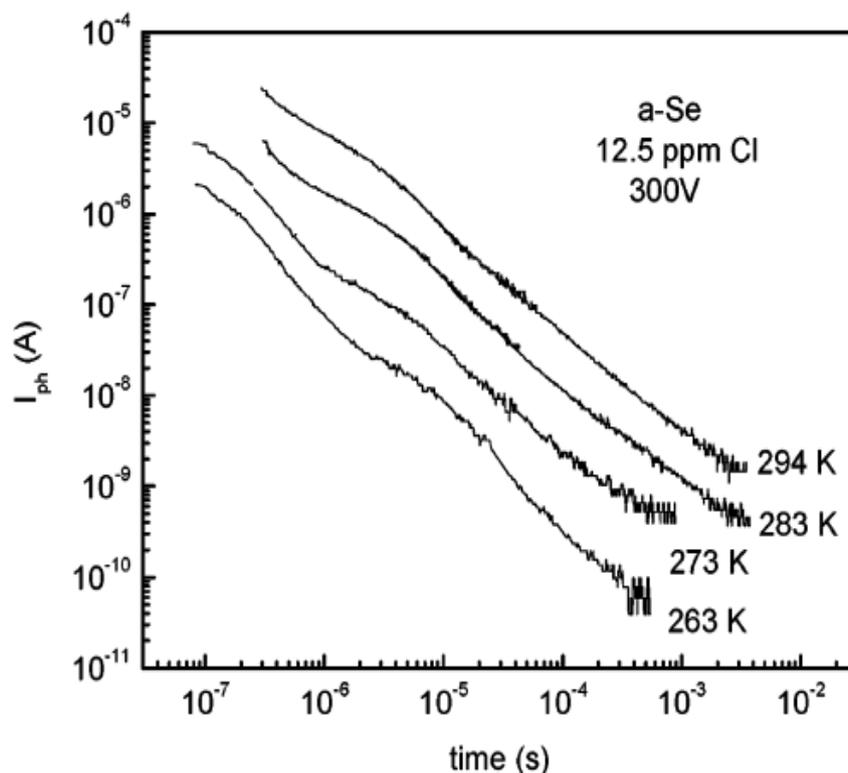


Figure V. 1. TPC après excitation pulsée aux températures indiquées d'un échantillon Se-a dopé au Cl de 12,5 ppm.

V.1.2.2. Echantillons (Se-a + 67 ppm Cl)

Les courbes TPC obtenues avec des échantillons dopés à 67ppm Cl sont clairement différentes de celles mesurées sur des échantillons dopés à 12,5ppm Cl ou Se-a pure. Le courant décroît initialement, à peu près, comme $t^{-0.5}$ et se transforme en diminution comme t^{-1} autour de $t = 10^{-5}$ s, ce qui correspond au temps à mi-chemin entre les deux dépressions dans les courbes de courant de la figure 1.

Contrairement aux résultats de TPC pour ces échantillons, les mesures de l'absorption optique par PDS ou CPM produisent des résultats qui correspondent à ceux obtenus avec des échantillons Se-a non dopés [80]. De tels résultats sont représentés sur la figure V.3, ils peuvent être comparés avec les résultats analogues pour a-Se non dopé dans Ref. [81].

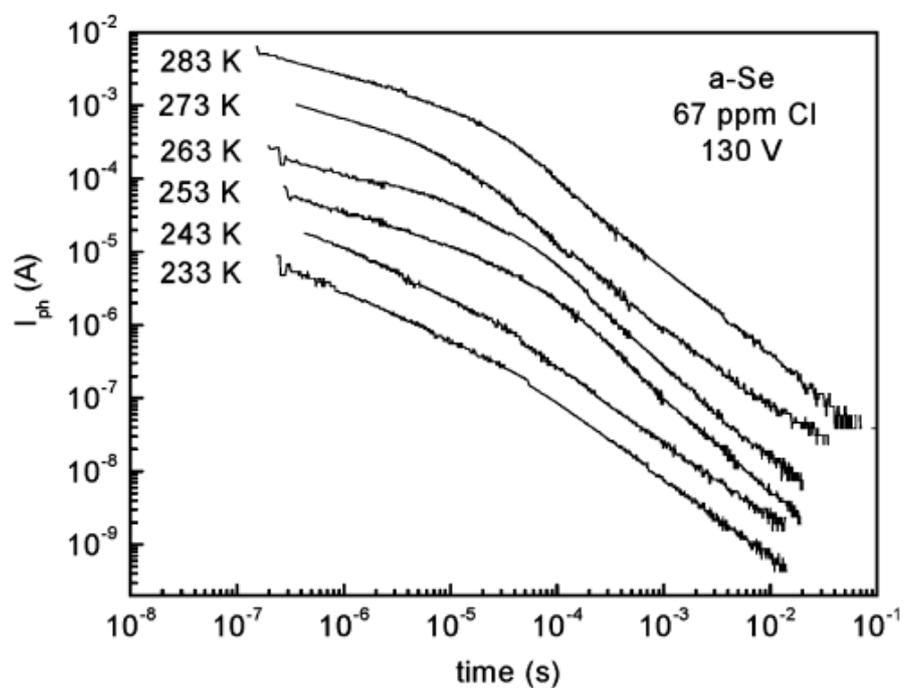


Figure V. 2. TPC après excitation pulsée aux températures indiquées d'un échantillon Se-a dopé au Cl de 67 ppm

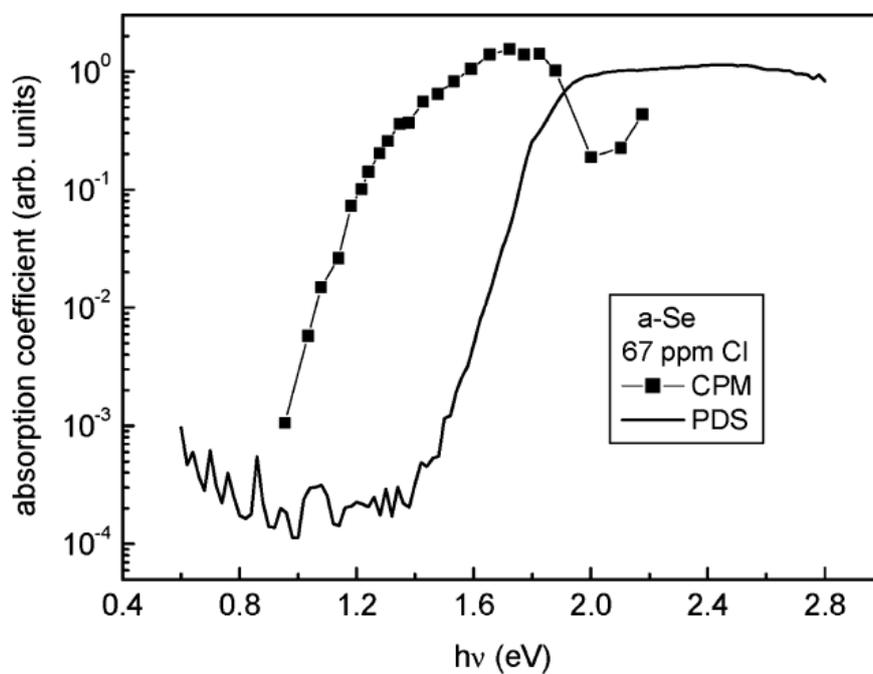


Figure V. 3. Spectre d'absorption optique d'un échantillon (Se-a + 67 ppm Cl), mesuré à température ambiante par PDS et CPM [80].

V.1.3. Discussion des résultats

V.1.3.1. Echantillons (Se-a + 12.5 ppm Cl)

Les dépressions dans les courbes TPC des échantillons dopés au Cl de 12,5 ppm présentent la signature de pièges des porteurs majoritaires dans la queue de la bande de valence de Se. Comme discuté précédemment [79,82], la dépression près de 10^{-6} s peut être lié à des distorsions locales de l'angle dièdre entre les sites Se adjacents qui se traduisent par des niveaux de piégeage peu profonds dans la bande interdite [83]. A partir de la dépendance en température du point t^* , bas de la dépression, on peut obtenir une estimation du niveau d'énergie E^* et de la fréquence de tentative d'échappement ν du piège selon l'expression :

$$t^* = \nu^{-1} e^{\frac{E^*}{k_b T}}$$

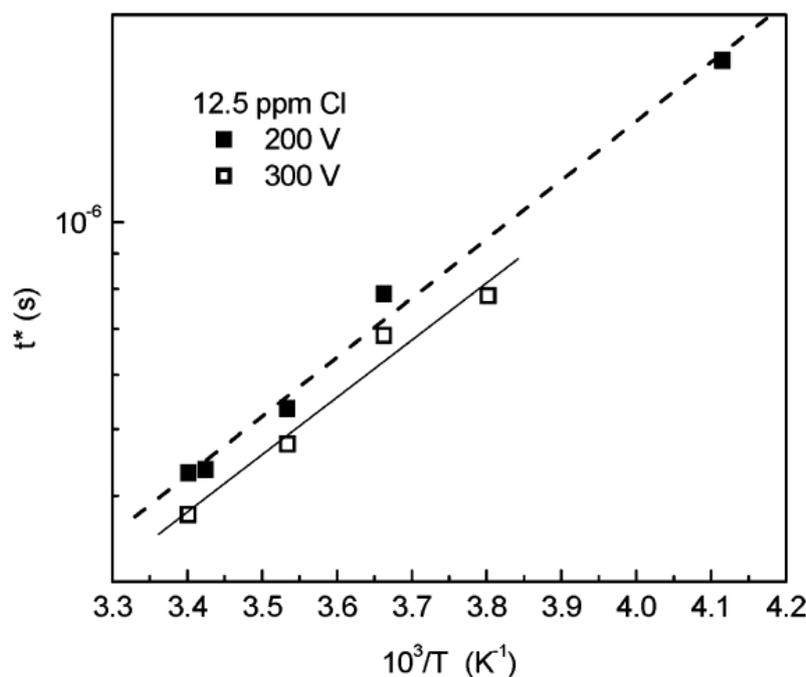


Figure V. 4. Dépendance thermique de t^* (la position de la dépression peu profonde, dans des échantillons (Se-a + 12,5 ppm Cl)).

La figure 4 illustre la relation ci-dessus pour deux échantillons (Se-a + 12,5 ppm Cl), mesurés sous des tensions 200 et 300 V respectivement. A partir des droites de régression linéaire à travers les données $\log t^* = f\left(\frac{1}{T}\right)$, on déduit les valeurs des paramètres $E^* = (0.17 \pm 0.01)eV$ et $\nu = (2.0 \pm 0.8) \times 10^9 Hz$ pour les défauts peu profonds. Ces valeurs sont

comparées aux résultats $E^* \sim 0.18 - 0.2 \text{ eV}$ et $\nu \sim 2 \times 10^9 \text{ Hz}$ obtenus précédemment pour les défauts peu profonds dans le Se non dopé [79].

Il est important de noter que Eq. (V.1) décrit en fait la libération du porteur piégé d'un piège à l'énergie E^* , tandis que la dépression dans les courbes TPC est le résultat des actions de piégeage et de relâchement impliquant ce piège. Les valeurs numériques de l'énergie E^* ci-dessus peuvent, par conséquent, sous-estimer la profondeur du piège de jusqu'à 20% comme démontré par Main et Marshall [84], utilisant des simulations numériques. Les valeurs de la fréquence de tentative, qui sont dérivées des positions t^* , sont largement confirmées par les simulations. Nous pouvons donc conclure que les pièges peu profonds neutres observés dans le Se-a pur sont toujours présents dans le Se-a dopé au Cl de 12,5 ppm.

La dépression du courant autour de 10^{-4} s est un peu moins claire pour les échantillons dopés au Cl à 12,5 ppm, que ce n'était le cas pour le Se-a non dopé. Néanmoins [82], des estimations de ($\sim 0,38 \text{ eV}$ et $\sim 2 \times 10^{11} \text{ Hz}$) pour la fréquence de tentative et la position du niveau de défaut profond peuvent encore être déduites. Ces estimations sont en accord avec les valeurs obtenues à partir des échantillons Se-a non dopés, où le défaut correspondant a été déterminé comme étant le centre D^- du modèle U-négatif [52]. La proéminence réduite de la deuxième dépression dans l'échantillon dopé soutient en fait la conclusion antérieure que cette dépression est liée au centre U-négatif chargé. En effet, il est bien admis que l'addition de Cl au Sélénium amorphe conduira à la création de centres Cl^- , avec une diminution de la concentration intrinsèque en D^- et par conséquence une augmentation du nombre de centres D^+ [85].

Avec une densité de centres U-négatifs estimée de l'ordre de $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [86], c-à-d, 90ppm des sites du réseau Se-a, l'addition de 12,5 ppm de Cl réduirait la densité D^- mais d'une manière insuffisante pour que sa signature disparaisse sur la trace de TPC.

V.1.3.2. Echantillons (Se-a + 67 ppm Cl)

Conformément à l'argument donné ci-dessus, une concentration de 67ppm Cl dans le réseau Se-a va fortement réduire la densité intrinsèque des centres D^- tout en augmentant la densité des sites D^+ . Ces changements expliquent la disparition des dépressions caractéristiques des courbes TPC de la figure V.2. La forte réduction de la densité D^- affaiblit significativement leur pouvoir de piégeage et élimine ainsi la dépression autour de 10^{-4} du Signal TPC. D'un autre côté, l'augmentation du nombre de sites D^+ (Se^{+3}) triplement coordonnés [52] conduira à une plus grande réticulation des chaînes Se doublement coordonnées, ce qui réduit la flexibilité des

chaînes Se, qui donne lieu à des variations d'angle diédral responsables des niveaux de défaut peu profonds.

Des preuves de la présence continue des centres intrinsèques U-négatifs, dans les échantillons (Se-a + 67ppmCl), sont fournies par la courbe CPM de la Figure V.3. Contrairement à l'absorption optique mesurée par PDS, représentée dans la même figure, les valeurs de la photoconductivité montrent également l'influence du transport de charge et de la recombinaison. Le minimum dans la courbe CPM autour de la bande interdite a-Se (2eV) est dû à la recombinaison géminée des paires électron-trou excitées. L'excitation optique aux plus basses énergies place les porteurs dans les états U-négatifs où les effets de déformation polaronique découplent la paire électron-trou et empêchent la recombinaison immédiate.

D'autres indications de l'interaction décrite ci-dessus entre les dopants Cl et les centres U-négatifs sont fournies par les mesures de TPC et TOF. Pour Se-a pure, les transitions des trous et des électrons peuvent être détectés, mais avec l'augmentation du dopage avec le Cl, les transitions électroniques deviennent inobservables. Elles peuvent encore être mesurées dans des conditions de champ et de température favorables pour des échantillons dopés à 12,5 ppm, mais pas du tout pour les échantillons dopés avec 67 ppm de Cl. Un piégeage d'électrons de plus en plus fort dans la concentration croissante de D^+ explique cette observation, au même temps, les transitions des trous restent parfaitement observables. Cette suppression du signal TOF des électrons a également été notée par Kasap et Juhasz [70] qui ont utilisé des niveaux de dopage Cl de 30 et 40 ppm.

L'analyse détaillée des traces TPC basant sur le piégeage multiple, dans le cas général d'une queue de bande exponentielle $g(E) = g_0 \exp(-E/kT_0)$ et avec un niveau de défaut discret superposé, a montré [87] que la décroissance initiale du courant selon $t^{-(1-\alpha)}$, où $\alpha = T/T_0$, devient plus excessif lorsque le piégeage dans le niveau discret commence à dominer les émissions des porteurs provenant des états moins profonds de la queue exponentielle.

V.2. Photoconductivité transitoire à temps de vol (TOF)

Les expériences TOF ont été particulièrement utiles pour l'étude du transport de charge dans l'a-Se pur et dopé et son alliage pour une raison très simple : a-Se a une résistivité à l'obscurité très élevée, de sorte que de nombreuses mesures standard telles que la résistivité à quatre sondes ou les mesures à effet Hall ne donnent pas de résultats sensés. De plus, les mesures sur le champ n'ont pas été utiles non plus étant donné la forte densité d'états sur la surface de Se-a. Cependant, a-Se a une excellente photoconductivité, ce qui était la raison de

son utilisation en xérogaphie. Les porteurs photogénérés, paires électron trou, peuvent se déplacés sans être ou légèrement piégés, et donnent naissance à des photocourants clairement discernables. Avec le TOF, on peut identifier les temps de transit, extraire les mobilités des porteurs et les temps de piégeage profond. Ces mesures ont joué un rôle important dans la conception et le développement de structures photoconductrices multicouches et leur commercialisation éventuelle dans des détecteurs à base de Se-a [79].

V.2.1. Procédure expérimentale

Une impulsion de tension V_a , d'une longueur allant jusqu'à 10 ms, est appliquée à l'échantillon à l'aide d'un générateur d'impulsions HP214B, qui est caractérisé par un temps de montée rapide, est connecté aux échantillons par des câbles coaxiaux à travers une résistance parallèle de 50Ω afin d'éviter une réflexion dans les câbles les plus courts possible.

Un générateur de retard déclenche un laser à azote VSL-337 via un câble coaxial de 20 m de long, $80 \mu\text{s}$ après le début de l'impulsion de tension. Les impulsions laser ont une longueur de 3 ns, une énergie de $120 \mu\text{J}$ et une longueur d'onde de 337 nm. Le laser pompe une cellule de colorant avec la coumarine 440A° dissoute dans de l'éthanol qui donne par fluorescence une impulsion lumineuse de longueur d'onde de 440 nm pendant 5 ns. L'intensité de cette impulsion lumineuse peut être, si nécessaire, réduite par des filtres à densité neutre. Pour éviter toute perturbation du circuit électrique, la source laser est placée dans un boîtier en cuivre qui se trouve dans un boîtier en aluminium, les deux agissant comme des cages de Faraday. Cette impulsion lumineuse est fortement absorbée dans l'a-Se et peut créer une couche appropriée de porteurs en excès pour les expériences TOF. La longueur d'onde de photoexcitation a tendance à être déterminée par la source de laser ou d'impulsion lumineuse disponible. Dans tous les cas, la longueur d'onde doit être bien déterminée pour obtenir un grand coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$, de sorte que la profondeur d'absorption $\delta = 1/\alpha$ soit très faible; toute la photogénération se produit très près de l'électrode supérieure, c'est-à-dire $\delta \ll L$, épaisseur de la couche a-Se.

Un oscilloscope IWATSU-8123 est utilisé pour enregistrer les courants, mesurés de manière répétée sur différentes échelles de temps, afin d'étendre la portée et de conserver une résolution suffisante (sur une échelle logarithmique). La première impulsion de tension est appliquée, suivie (après $80 \mu\text{s}$) par une impulsion lumineuse, pour éviter la distorsion du signal par la constante de temps RC du circuit de mesure (échantillon inclus), et le courant total est mesuré. Ensuite, l'impulsion de tension est répétée et le courant d'obscurité enregistré. Le photocourant souhaité est le résultat de la soustraction du courant d'obscurité du courant total.

La quantité mesurée est la chute de tension à travers une résistance de charge variable R placée sur l'entrée du champ d'application. En fait, une résistance de 50Ω est utilisée à des échelles de temps courtes, et cette résistance est augmentée par paliers jusqu'à $500 \text{ K}\Omega$ pour mesurer des photocourants plus bas et plus longs. Le signal photocourant TOF transitoire total est constitué du chevauchement de tous les photocourants mesurés à des échelles de temps successives [88]. Il est important de souligner que la constante RC du circuit doit être suffisamment petite (5pF dans ce cas). Un bon équilibre entre la surface de contact, l'épaisseur de l'échantillon et sa constante diélectrique maintiendra la capacité de l'échantillon faible. L'échantillon est monté dans un cryostat qui peut être évacué pendant les mesures et où la température de l'échantillon peut être maintenue constante à une valeur choisie comprise entre 150 K et 400 K , grâce à une combinaison de refroidissement et de chauffage. Le premier est fait avec une tige froide par immersion dans l'azote liquide, et le second est fait avec un filament électrique enroulé autour de la tige de cuivre qui forme la tige froide. La régulation de la température dans les $0,5 \text{ K}$ est obtenue en contrôlant le courant à travers le filament.

V.2.2. Résultats expérimentaux

Dans ce chapitre, les résultats expérimentaux de l'application de la technique TOF à divers échantillons de couches photoconductrice de Se-a dopé sont présentés. La TOF a été utilisée pour déterminer la mobilité de dérive des porteurs de charge et voir une idée sur le processus de piégeage profond. Les effets de la composition de l'alliage sur ces paramètres de transport ont été systématiquement examinés.

La forme typique d'un photocourant TOF est composée de deux parties :

- Photocourant transitoire ; correspond aux temps ($t < t_T$), (Le temps de transit t_T correspond au temps pendant lequel les porteurs ayant la vitesse de dérive supérieure à la moyenne doivent atteindre le contact d'arrivée. Dans le cadre de l'approximation de TROK [44], le photocourant décroît suivant la forme :

$$I_{ph}(t < t_T) \sim t^{\alpha-1}$$

Où $\alpha = T/T_V$ est le paramètre de dispersion et T_V est défini à partir de la largeur caractéristique de la queue de bande de valence (kT_V) [89].

Cette décroissance du photocourant est due à la diminution de la densité des porteurs libres associée à la thermalisation et au processus de piégeage.

- Photocourant post-transitoire (PPT); correspond aux temps ($t > t_T$), il est enregistré après le transit des porteurs, c-à-d le courant dû à la libération des porteurs

profondément piégés. Il décroît avec le temps d'une façon très rapide en puissance de α comme :

$$I_{ph}(t > t_T) \sim t^{-(\alpha+1)}$$

La décroissance plus rapide du photocourant dans la région post-transit est due à l'extraction des porteurs de l'échantillon sous l'action du champ appliqué.

Il est important de noter ici que contrairement aux conditions requises pour la mesure du temps de transit, dans lequel une faible charge excédentaire par rapport à la charge totale de la capacité est requise, ce n'est pas le cas pour le courant post-transitoire. Par conséquent, le PPT peut être obtenu avec des mesures sous des intensités lumineuses élevées ou faibles [90].

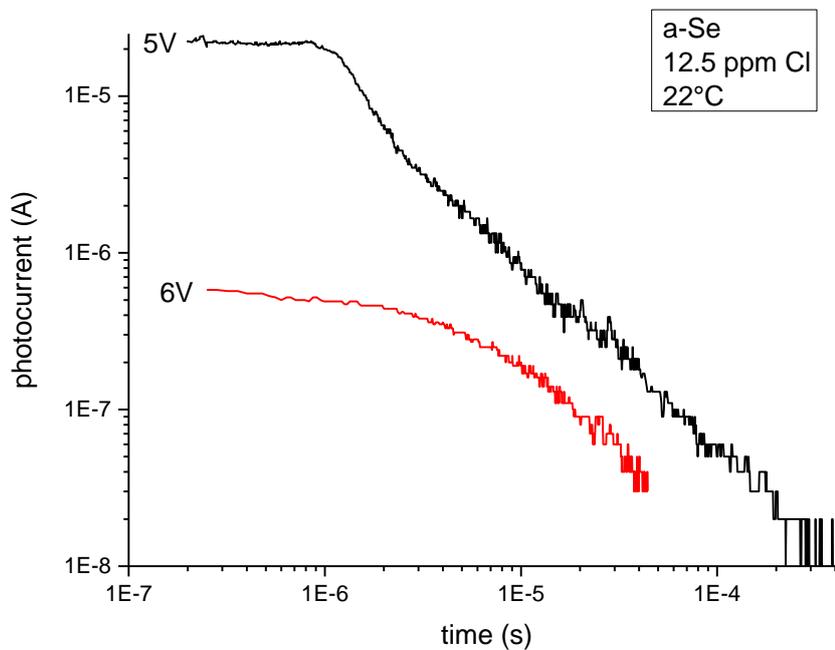


Figure V. 5. Photocourants (TOF) des trous sous une tension de 5V et des électrons sous une tension de 6V, mesuré sur un échantillon de Se-a d'épaisseur de 10 µm dopé au Cl de 12.5 ppm.

La figure V.5 montre la forme du photocourant transitoire TOF des électrons et des trous sous des tensions 5V et 6 V respectivement, dans Se-a dopé avec 12.5 ppm de Chlore à la température ambiante. L'allure du photocourant transitoire montre clairement qu'on ne peut

pas mesurer un courant des électrons, il décroît rapidement juste après la photoexcitation. Cependant, le photocourant TOF des trous a presque une forme typique avec une courte partie de transit. Par comparaison aux mesures TOF de Benkhedir [44] effectuées sur des échantillons de Se-a pur de $7\mu\text{m}$ et $4\mu\text{m}$ d'épaisseur (figure V.6), on peut conclure que l'ajout du chlore élimine presque totalement la participation des électrons au photocourant, par l'augmentation de pouvoir de piégeage des électrons.

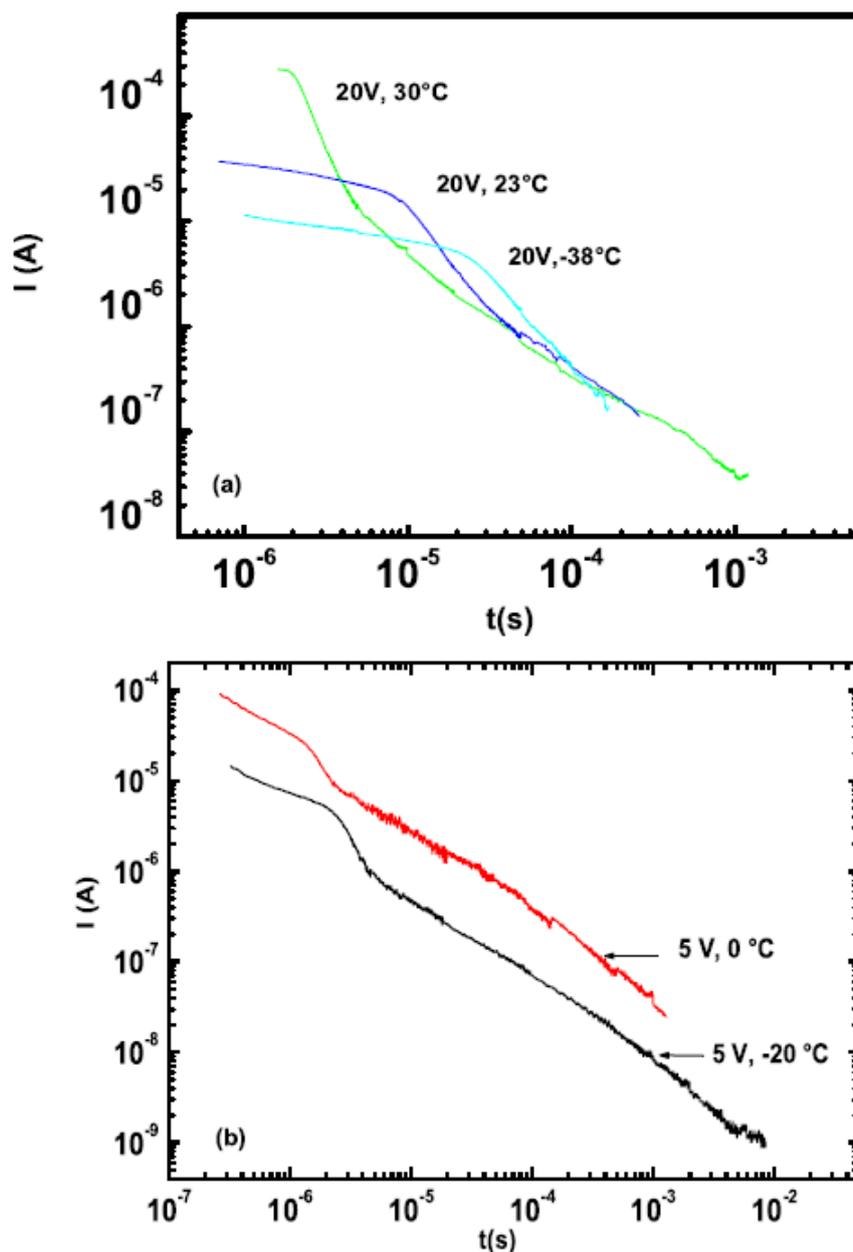


Figure V. 6. Photocourant TOF (a) des électrons pour Se-a pur de $4\mu\text{m}$ d'épaisseur, (b) des trous pour Se-a pur de $7\mu\text{m}$ d'épaisseur. A différentes températures [44].

Le temps de transit t_T peut être facilement déduit du premier changement de pente des traces TOF. L'observation de t_T est une première condition pour une forme du photocourant TOF significatif.

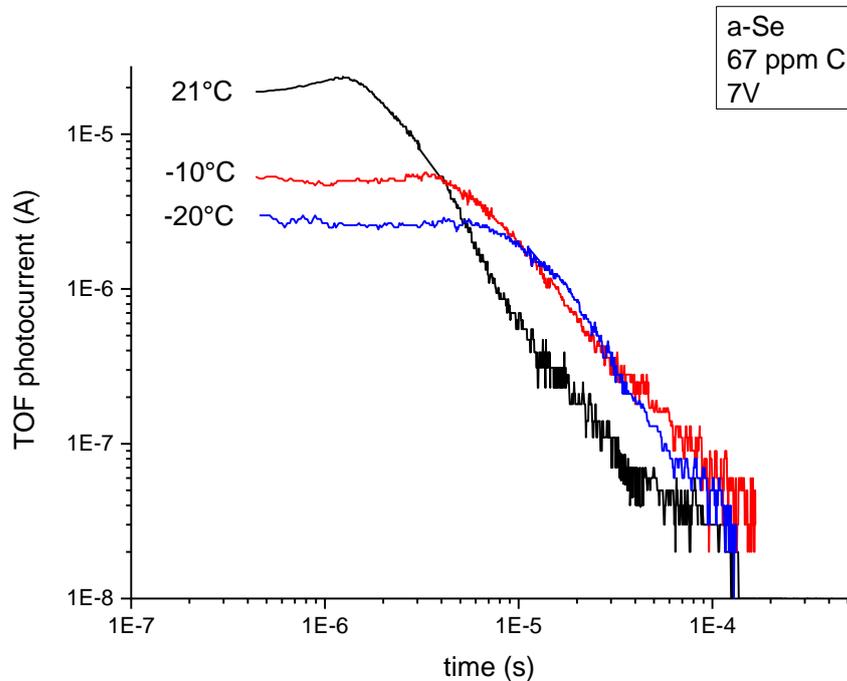


Figure V. 7. Photocourants (TOF) des trous d'un échantillon de Se-a d'épaisseur de 10 μm dopé au Cl de 67 ppm, sous une tension de 7 Volt à différentes températures.

Il est clair que l'intensité du photocourant des trous augmente au fur et à mesure avec la température, Ceci reflète le ralentissement de la mobilité des porteurs de charge à basse température. Dans la majorité des traces TOF (figure V.7 et V.8), la partie transitoire du photocourant est affectée par la présence d'une densité de charge d'espace non négligeable. Le photocourant décroît ou augmente en fonction du signe de la charge d'espace dans son ensemble, comme l'ont démontré Kasap et Juhasz pour le Se-a dopé par le chlore [91]. Dans notre cas de la dérive des trous, le photocourant augmentera car les trous piégés réduisent le champ à proximité de l'électrode positive. Le photocourant suit alors le profil de champ électrique, qui est déterminé par l'équation de Poisson :

$$\frac{dE}{dx} = \frac{\rho}{\epsilon}$$

Où ρ est la densité de la charge d'espace. L'effet de la charge d'espace devient moins remarquable à basse température (essentiellement à $T = -20^\circ\text{C}$), comme le montre la figure V.8.

Le photocourant post-transitoire ($t > t_T$), dans la majorité des traces TOF, décroît très rapidement avant qu'il subisse une légère déflexion entre (10^{-5} et 10^{-6} s). Cela signifie qu'il y a une faible densité de charge par rapport à celle photogénérée, qui deviennent libre à cet instant, injectée entre les électrodes.

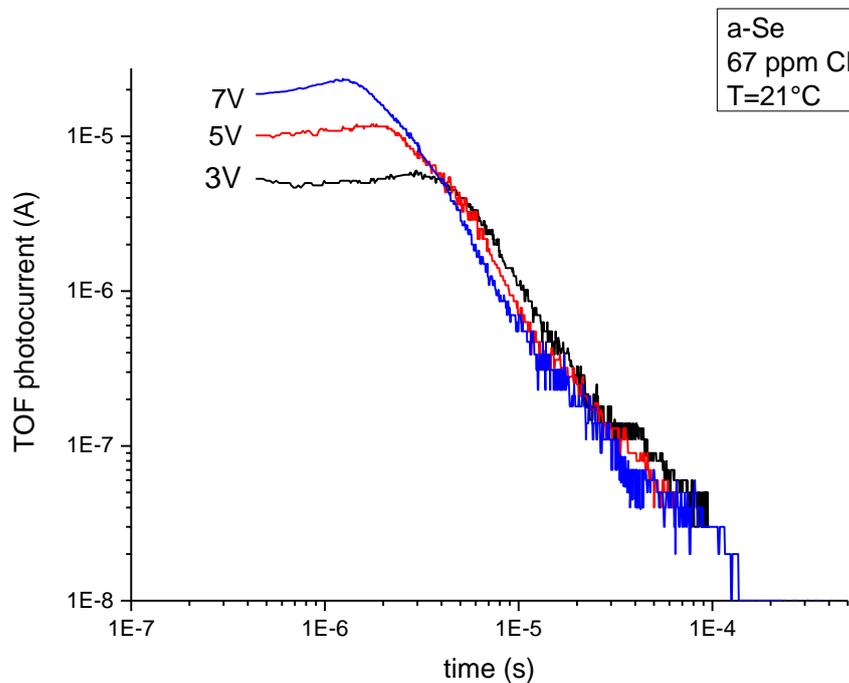


Figure V. 8. Photocourants (TOF) des trous d'un échantillon de Se-a d'épaisseur de $10\ \mu\text{m}$ dopé au Cl de 67 ppm, sous différentes tensions à températures ambiante.

V.2.3. Discussion des résultats

Malgré la densité non négligeable de la charge d'espace, on est arrivé à mesurer un photocourant transitoire TOF des trous dans tous les échantillons. Les résultats TOF sur les figures V.7 et V.8 indiquent que la participation de la charge d'espace diminue et le temps de transit augmente avec la diminution de la température ou à des tensions inférieures. Cela est évident, puisque, d'une part, les porteurs de charge deviennent moins mobiles à basse température ce qui augmente le temps de transit, et d'autre part, sous des faibles tensions, la charge en excès ne participe pas au courant de dérive et reste piégée.

Comme indiqué précédemment, la partie post-transitoire du photocourant importe l'information sur la densité et l'emplacement des centres de piégeage profonds. La libération des porteurs piégés apparaît sous forme d'inflexion des traces TOF. Sur le tableau V.1 les valeurs de l'énergie d'activation, associée aux centres de piégeage profonds, sont calculées pour les différentes tensions à la température ambiante à partir de l'équation (V.1) (où t^* correspond au point d'inflexion dans la trace du photocourant post-transitoire). Au moyenne, cette valeur est estimée autour de 0.41 eV, qui est en accord avec celle des mesures TPC ou celles de la littérature.

- **Effet de la température sur le photocourant et la mobilité des trous :**

Il faut également rapporter que cette énergie d'activation est dépendante du champ, le champ le plus élevé donnant l'énergie d'activation la plus faible. Ceci est dû à la vitesse plus élevée des porteurs libres sous le champ supérieur, ce qui réduit le nombre de pièges pendant le transit, empêchant ainsi les porteurs piégés d'atteindre la même profondeur énergétique que pour le champ inférieur [92]. Ceci est clairement illustré sur la figure V.8 où les photocourants transitoires élevés sont enregistrés sous les tensions supérieures.

Une fois le temps de transit déterminé, la mobilité des porteurs peut être calculée à partir de l'équation IV.6, alors on obtient :

$$\mu = \frac{L^2}{t_T V}$$

L'épaisseur des échantillons est ($L = 10\mu\text{m}$).

Tableau V. 1. Résultats extraits des traces TOF pour (Se-a + 67 ppm Cl)

Conditions de mesure	3V 21°C	5V 21°C	7V 21°C	7V 10°C	7V -10°C	7V -20°C
$t_T(\mu\text{s})$	4.88	3.16	2.14	4.56	6.89	11.66
$t^*(\mu\text{s})$	41.63	18.77	15.88	24.11	42.37	80.08
$E^*(\text{eV})$	0.42	0.42	0.41	0.41	0.40	0.39
$\mu_p(\text{cm}^2/\text{sV})$	0.68	0.58	0.67	0.31	0.20	0.12

La figure V.9 confirme la proportionnalité entre la mobilité des trous et la température, ce qui explique la diminution du photocourant transitoire, ainsi que l'augmentation du temps de transit avec la température sur la figure V.7.

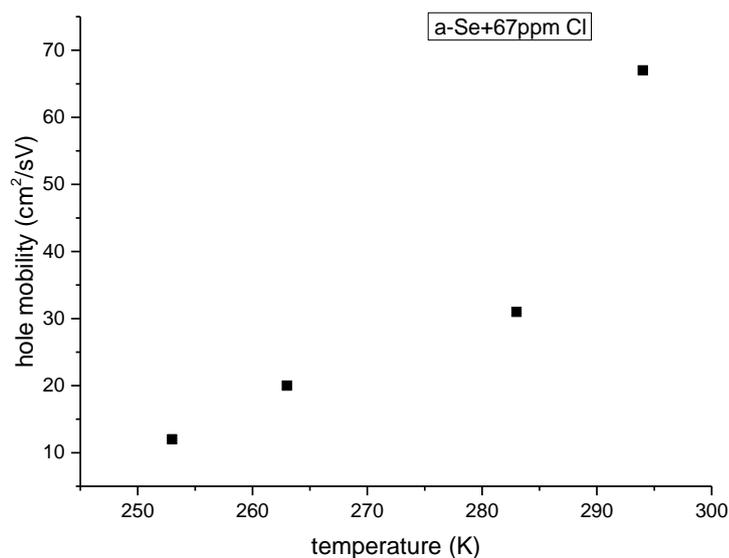


Figure V. 9. Dépendance de la mobilité des trous en température dans le Se-a dopé.

Généralement, le tracé du temps de transit t_T versus $1/V$ est linéaire [93]; cela indique que le champ est effectivement uniforme pour les mesures TOF. La figure V.10 présente une droite légèrement déformée, ce qui signifie l'existence d'une densité de charge d'espace qui affecte l'uniformité du champ électrique interne.

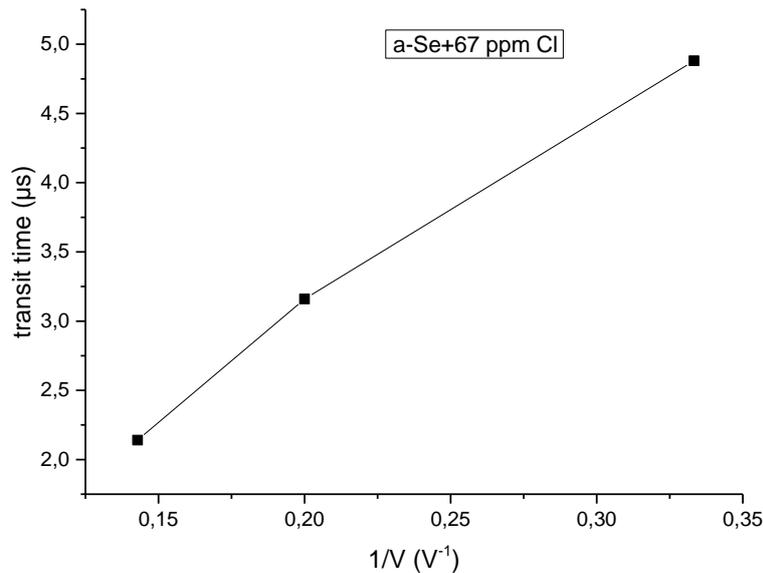
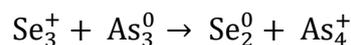


Figure V. 10. Vérification de l'uniformité du champ électrique interne.

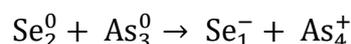
V.3. Compensation des effets des ajouts de As et Cl dans Se-a pur

Bien que nous n'ayons pas encore de modèle complet pour les effets de As et Cl sur la compensation dans la structure a-Se, nous pouvons néanmoins proposer, à partir des résultats de ce travail et ceux de notre groupe concernant l'effet l'ajout de As [94], un model basé sur le mécanisme de formation des défauts chargés sous- et sur-coordonnés, qui jouent un rôle important dans la compensation des effets entre le Cl et As dans le Se-a stabilisé.

Il est plus difficile d'expliquer les effets de As en termes de simples réactions de formation des défauts. Les expériences indiquent que l'addition de As réduit la durée de vie des trous mais augmente celle des électrons. L'électronégativité de As est légèrement inférieure que celle de Se (As(2.18) et Se(2.48)), ce qui implique la formation de défauts As_4^+ . Les atomes normalement liés As_3^0 peuvent réagir avec les défauts Se_3^+ pour créer As_4^+ par la réaction :



Ce processus peut expliquer les résultats du transport d'électrons car il réduit la concentration de Se_3^+ qui réagit comme un piège à électrons, ce qui signifie une longue durée de vie des électrons. Les défauts As_4^+ résultants agissent comme des pièges peu profonds, réduisant ainsi uniquement la mobilité de la dérive des électrons [95]. La diminution de la durée de vie des trous peut être interprétée par la réaction :

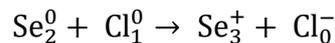


Ce processus augmente la concentration de Se_1^- (piège à trous). Les chaînes de Se-a pur sont moins réticulées, donc la densité des centres Se_3^+ est faible, par conséquent, As réagit avec le Se suivant l'interaction (b) plus que (a) pour former les défauts chargés. D'autre part, As préfère la formation des ions Se_1^- qui présente la signature de la densité des défauts profonds chargés à côté de la bande de valence.

Des études de spectroscopie Raman [71] indiquent qu'une majorité d'atomes As (~99%) produisent des centres triplement coordonnés $AsSe_{3/2}$, qui doivent se connecter à trois voisins Se, le reste (~1%) participe au processus de formation des défauts chargés, beaucoup plus suivant la réaction (b). L'existence des centres $AsSe_{3/2}$ introduit plus de réticulation de réseau, par conséquent, la probabilité que l'angle diédral change son signe, le long de la chaîne de Se, diminue.

Donc, on peut dire que l'ajout de As dans la matrice de Se-a, d'une part, réduit la densité des défauts positivement chargés et augmente celle des défauts négativement chargés et, d'autre part, diminue la densité des défauts neutres au-dessus de E_V liés à l'angle diédral. Ces effets de dopage justifient clairement la diminution de la durée de vie des trous après l'ajout de As.

Il est généralement admis, d'après nos résultats et ceux de la littérature, que les états localisés profonds dans a-Se sont des défauts chargés sur- et sous-coordonnés. Comme Cl est hautement électronégatif, il aura tendance à capturer un électron lorsqu'il interagit avec une chaîne de Se ou avec des défauts chargés au bout des chaînes, suivant les équations :



Dans la première réaction, Cl génère les pièges à électrons (Se_3^+), ce qui explique l'absence d'un photocourant transitoire TOF des électrons dans les échantillons (Se-a + 67 ppm de Cl). Cependant, il élimine les défauts Se_1^- (pièges profonds à trous) aux bouts des chaînes dans la deuxième réaction.

A partir de ces processus d'interaction, l'ajout du Cl au Se-a en présence de As compense les effets de ce dernier, d'une part, par l'augmentation de la durée de vie des trous, qui sont devenus peu profondément piégés, et d'autre part, par l'augmentation de la densité des défauts profonds positivement chargés, qui piège fortement les électrons et élimine leur photocourant.

Jusqu'à présent, il n'y a pas des preuves sur le rôle ou la position énergétique des ions Cl_0^- . Kasap et al. [95] ont proposé que ces ions ne jouent pas le rôle de pièges à trous profonds et, contrairement à As, que Cl ne semble pas affecter les mobilités de la dérive des électrons et

des trous dans Se-a dopé par As, ce qui implique que Cl ne modifie pas la concentration de pièges peu profonds en présence de As dans a-Se.

Il y a eu d'autres discussions dans la littérature sur le mécanisme de compensation entre As et Cl dans a-Se stabilisé [71,95], même si, à ce jour, il n'y a pas de modèle final accepté qui puisse expliquer toutes les observations.

V.4. Conclusion

Les mesures TPC des échantillons a-Se dopés au Cl confirment la notion que le dopage par Cl élimine les pièges à trous de la queue de la bande de valence. Un niveau de dopage de 67ppm supprime la signature du niveau de défaut peu profond attribué aux variations d'angle diédral et celui dû au centre U -négatif D^{\cdot} . Les présentes mesures ne peuvent pas répondre à la question de savoir si elle supprime ou compense simplement d'une certaine manière les pièges de trous que l'on pense être introduits par l'utilisation de As pour élever la température de transition vitreuse. Il semble concevable que la durée de vie observée après l'addition de As résulte d'une modification de la densité d'états induite par As de telle que l'inhibition des défauts de l'angle diédral due à l'augmentation de la réticulation des chaînes Se invoquée ci-dessus plutôt qu'à partir de l'introduction de défauts spécifiques liés à l'As.

Nos résultats indiquent en outre qu'au niveau traditionnel du dopage par Cl, c'est-à-dire environ 10-20 ppm, tous les pièges à trous intrinsèques dans la matrice de Sélénium amorphe pure n'auront pas été enlevés.

Les résultats obtenus à partir traces TOF confirme ceux de la technique TPC à propos la durée de vie des trous, qui augmente après des ajouts de 67 ppm de Cl. En plus on a montré que ce dopage supprime les défauts profonds (D^{\cdot}) qui jouent le rôle de pièges à trous. Malgré l'existence d'une densité de charge d'espace non négligeable, on a mesuré un photocourant transitoire des trous, qui nous a fourni des informations importantes sur la mobilité, le temps de transit et la position énergétique des défauts dans le gap de mobilité. Ces résultats ont été en très bon accord avec ceux de la littérature.

Finalement, un modèle de compensation des effets entre les ajouts de As et de Cl a été proposé en basant sur les réactions de formation des défauts. A notre avis, ce model fourni une interprétation du mécanisme de stabilisation des photodétecteurs à base de Se-a dopé par As et Cl.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de thèse recouvre deux aspects complémentaires ; (i) la structure et la microstructure des semiconducteurs amorphes y compris les différentes théories de simulation, (ii) leurs propriétés électroniques, en particulier le phénomène de transport par les porteurs de charge contrôlé par les états localisés aux bords des bandes d'énergie et dans le gap de mobilité. Nous avons présenté la nature des défauts présents dans les chalcogènes amorphes et, particulièrement, dans de sélénium amorphe, ainsi que leur distribution au milieu et au bords de la bande interdite.

Dans le but d'avoir clairement une idée sur la densité et la nature des défauts, qui influent directement sur les propriétés de transport dans les SC-a, nous avons exposé quelques techniques fréquentes qui permettent de mesurer la nature et densité des défauts.

L'objectif décisif de cette thèse a été le traitement des effets des ajouts de Chlore (de l'ordre de quelque ppm) dans la matrice de Sélénium amorphe pure sur les propriétés électroniques particulièrement sur la durée de vie et la mobilité des porteurs de charge (trous).

Le sélénium amorphe utilisé dans les applications réelles des photoconducteurs à rayons X n'est pas simplement pur mais stabilisé. La stabilité est obtenue en alliant Se-a avec une petite quantité d'arsenic (As) et en le dopant avec du chlore (Cl) dans la gamme des parties par million. Le rôle de ces deux composants supplémentaires est extrêmement important : (a) l'addition de As (qui réticule les chaînes Se) retarde fortement la cristallisation de l'Se-a pur (ce processus a lieu même à température ambiante); (b) le dopage avec Cl est nécessaire pour empêcher l'action des pièges à trous profonds produits par l'addition de As.

Le sélénium amorphe est un important matériau photoconducteur. La performance de ces détecteurs est déterminée par les propriétés électroniques de transport du sélénium amorphe. Le problème posé est que le sélénium amorphe pur n'est pas stable et tend à se cristalliser au cours du temps, ce phénomène devient plus rapide à des températures près de la température ambiante ($\sim 40^\circ\text{C}$). L'ajout de l'arsenic en petites quantités au sélénium, moins de 1%, d'une part, durcie le matériau et ralentit le processus de la cristallisation, mais d'autre part affecte les propriétés de transport par la diminution de temps de vie des trous [3, 4]. Ce fait est compensé par l'addition de quelques ppm du chlore qui assure la suppression des défauts chargés négatives qui présentent des pièges pour les trous.

Conclusion générale

Notre investigation a été portée sur la mesure expérimentale des photocourants dans le sélénium amorphe pur et dopé par le Chlore d'une part, et d'autre part, sur les changements de la densité des états (DOS) effectués par l'ajout du Chlore.

Des échantillons, de sélénium pur et dopé par 12.5 ppm et 67 ppm du Chlore ont été préparés en couches minces de 10 à 20 μm d'épaisseur.

Un flash lumineux est absorbé par l'échantillon pour créer les paires électrons trous, l'application d'un champ électrique induit un courant électrique assuré par les trous le long de l'épaisseur de l'échantillon. Les mesures des photocourants transitoires, des porteurs majoritaires (trous), ont été effectuées sur les échantillons dopés utilisant les techniques TPC et TOF, à différentes températures et sous différents champs électriques, et comparées par celles de sélénium pur.

Deux dépressions sur les courbes des photocourants TPC ont été observées, une autour de 10^{-6}s et la deuxième moins prononcée autour de 10^{-4}s . Ces deux dépressions manifestent aussi sur les courbes des échantillons du sélénium pur.

Pour les courbes du sélénium dopé par 67 ppm Cl, le photocourant décroît initialement comme en $t^{-0.5}$ puis en t^{-1} autour de 10^{-5}s , ce qui introduit une dépression à 10^{-2}s .

Les dépressions qui manifestent sur les courbes de TPC, dans les échantillons de Se pur et dopé par 12.5 ppm Cl, sont les signatures des densités des états localisés à l'intérieur de la bande interdite, liées à l'existence de deux types des défauts qui se comportent comme des pièges des porteurs de charges :

- Défauts neutres associés aux changements de l'angle diédral entre les sites successifs du Se, ils ont un niveau énergétique situé à 0.2 eV au-dessus du bord de la bande de valence.
- Défauts chargés D^- et D^+ reliés aux sites Se de nombre de coordination ($n=1$ correspond aux centres négatives, $n=3$ pour les centres positives). Les défauts D^- , qui ont un niveau d'énergie situé à 0.38 eV au-dessus de la bande de valences, présentent des centres de piégeage des trous ce qui influe sur la densité du photocourant. I_{ph}

Les résultats obtenus ont montré que 12.5 ppm de chlore change légèrement la structure de la densité d'états électroniques localisés du sélénium. Ainsi qu'un ajout de 67 ppm du Cl agit sur le sélénium pur jusqu'à ce qu'on puisse plus mesurer un signal TOF des électrons. D'un autre côté le Chlore diminue la densité des défauts du côté de la bande de valence. En effet, les défauts reliés aux changements de l'angle diédral, et qui ont un niveau énergétique situé à 0.2 eV au-dessus du bord de la bande de valence, diminuent parce que le chlore favorise l'apparition des bouts de chaînes, ce qui minimise la probabilité de trouver un changement de

sens de l'angle dièdral. Il a été aussi proposé que le chlore joue le rôle de compensateur de la charge des défauts D^+ , ce qui minimise la probabilité de trouver les défauts D^- .

La dépendance des durées de vie des porteurs vis-à-vis de la composition de l'alliage est attribuée à des défauts chargés sous- et sur-coordonnés résultant de l'intégration d'atomes de As et de Cl dans la structure a-Se. Par exemple, l'ajout de Cl, d'une part, peut fortement diminuer la concentration de défauts Se_1^- qui agissent comme des pièges à trous et expliquerait l'augmentation de la durée de vie des trous, d'autre part, peut générer les pièges à électrons (Se_3^+) et expliquerait l'absence d'un photocourant transitoire TOF des électrons dans les échantillons (Se-a + 67 ppm de Cl). Ces effets de dopage ont été examinés en utilisant la technique TOF, qui nous a fourni des informations importantes et utiles à propos de la mobilité et le temps de piégeage des trous, ainsi que l'estimation de la position énergétique de défauts D^- dans le gap de mobilité. Ces résultats, qui ont été en très bon accord avec la littérature, confirment ceux de la technique TPC.

La nature exacte des effets de compensation de As et Cl sur les propriétés des films Se-a est un sujet de recherche actuel; Cependant, une discussion de ces processus sort du cadre de la présente enquête. Le modèle proposé a largement réussi à expliquer le mécanisme de compensation dans le cadre d'interactions de formation de défauts.

Finalement, on peut juger que l'ajout d'une quantité considérable du Chlore, en ppm (67 ppm) change radicalement la structure de la densité d'états électroniques localisés du sélénium pur. Le défaut à 0.2 eV au-dessus du bord de la bande de valence du sélénium pur, relié au changement d'alternance de l'angle dièdral, disparaît complètement et le défaut à 0.38 eV au-dessus du bord de la bande de valence, relié au centre D^- , (défaut à énergie de corrélation négative) diminue à des niveaux inférieurs à la limite de détection de la technique utilisée. Les résultats expérimentaux ont été interprétés dans le cadre du modèle de conduction par piégeage multiple.

La conclusion technologique la plus importante de ces expériences est que, les propriétés de transport de trous et d'électrons dans la couche photoconductrice de Se-a stabilisée peuvent être contrôlées, en choisissant de manière appropriée les quantités relatives d'As et de Cl. Des couches photoconductrices idéales peuvent être fabriquées en sélectionnant des compositions d'alliage appropriées qui maximisent les gammes de porteurs. En outre, la connaissance des effets de la composition de l'alliage peut être utilisée pour concevoir des couches Se-a présentant certaines propriétés de transport. Par exemple, des couches de "type p" de Se-a peuvent être fabriquées en choisissant une composition de film avec un transport

Conclusion générale

limité des électrons. Cela facilite la conception de nouvelles structures Se-a, telles que le blocage de couches pour réduire le courant d'obscurité.

Références

- [1] Morigaki K., Kugler S. and Shimakawa K, Amorphous Semiconductors: Structural, Optical and Electronic Properties, John Wiley & Sons, Inc., (2017).
- [2] Pai D. M. and Springett B. E., Physics of electrophotography, Rev. Mod. Phys., (1993).
- [3] Selényi P., Electrostatic recording (electronography), Electronics, (1936), Apr., 44–46.
- [4] Weiss D. S. and Abkowitz M., Organic photoconductors, In Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials,(2006), eds. S.O. Kasap and P. Capper. New York:Springer, chap. 39.
- [5] Feinleib J., Neufville J., Moss S. C. and Ovshinsky S. R., Rapid reversible light induced crystallization of amorphous semiconductors. Appl. Phys. Lett., 18,(1971). 254–257.
- [6] Yamada N., Ohno E., Nishiuchi K., Akahira N. and Takao M., Rapid phase transitions of GeTe-Sb₂Te₃ pseudo-binary amorphous thin films for an optical disk memory, J. Appl. Phys., 69, (1991), 2849–2856.
- [7] Wright C. D., Yanwei L., Kohary K. I., Aziz M. A. and Hicken R. J., Arithmetic and biologically-inspired computing using phase-change materials, Adv. Mater., 23, (2011) 3408–3413.
- [8] Shechtman D., Blech I., Gratias D. and Cahn J.W., Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry, Phys. Rev. Lett., 53, (1984), 1951–1953.
- [9] Kittel C.: Introduction to Solid State Physics, 8th ed. Wiley, New York, NY (2005).
- [10] Borisova Z.U., Glassy Semiconductors. Plenum, New York, NY (1981).
- [11] Popescu M.A., Non-Crystalline Chalcogenides. Kluwer, Dordrecht (2000).
- [12] Stolz M., Winter R., Howells W.S., McGreevy R.L., Egelstaff P.A., The structural properties of liquid and quenched sulphur II, J. Phys. Condens. Matter 6, (1994), 3619–3628.
- [13] Tanaka K., Configurational and structural models for photodarkening in glassy chalcogenides. Jpn. J. Appl. Phys. 25, (1986), 779–786.
- [14] Zingaro R.A., Cooper W.C. (eds.), Selenium. Van Nostrand Reinhold Company, New York, NY (1974).
- [15] Bureau B., Boussard-Pledel C., Lucas P., Zhang X., Lucas J., Forming glasses from Se and Te. Molecules 14, (2009), 4337–4350.
- [16] Takahashi T., Harada Y., Photoemission study of the crystallization of amorphous Te film. J. Non Cryst. Solids 47, (1982), 417–420.

- [17] Weinstein B.A., Zallen R., Slade M.L., Pressure-optical studies of GeS₂ glasses and crystals: Implications for network topology, *Phys. Rev. B* 25, (1982),781–792.
- [18] Balda R., García-Revilla S., Fernández J., Seznec V., Nazabal V., Zhang X.H., Adam J.L., Allix M., Matzen G., Up-conversion luminescence of transparent Er³⁺-doped chalcogenide glass–ceramics, *Opt. Mater.* 31, (2009), 760–764.
- [19] Fedders P.A., Fu Y. and Drabold D.A., *Phys. Rev. Lett.* 68, (1992), 1888.
- [20] Street R. A., *Hydrogenated Amorphous Silicon*. Cambridge University Press, Cambridge, (1991).
- [21] Ibach H. and Lüth H., *Solid State Physics*. Springer-Verlag, Heidelberg, (1990).
- [22] Krane K., *Modern Physics*. Wiley, New York, (1996).
- [23] Weaire, D. (1971). *Phys. Rev. Lett.* 26, 1541.
- [24] Mott N.F. and Davis E.A., *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Oxford University Press, Oxford, (1979).
- [25] Lewis A.J., Connell G. A. N., Paul W., Pawlik J. and Tenkin R., *AIP Conf. Proc.* 20, 27, (1974).
- [26] Elliott S.R., *Physics of Amorphous Materials*, 2nd ed. Longman Scientific & Technical, London, (1990).
- [27] Ziman J. M., *Models of Disorder*, Cambridge University Press, Cambridge, (1979).
- [28] Singh J. and Shimakawa K., *Advances in Amorphous Semiconductors*, Taylor & Francis, London, (2003).
- [29] Szakal A. Marko M. and Cser L., Local magnetic structure determination using polarized neutron holography;
- [30] Anderson P.W., Absence of Diffusion in Certain Random Lattices. *Physical Review*, 109(5), (1958), 1492-1505.
- [31] Thouless D.J., Electrons in disordered systems and the theory of localization, *Physics Reports*, 13(3), (1974), 93-142.
- [32] Thouless D., Relation between the Kubo-Greenwood formula and the Boltzmann equation for electrical conductivity, *Philosophical Magazine*, 32(4), (1975), 877-879.
- [33] Mott N. F. and Davis E. A., *Electronic processes in non-crystalline materials*, Oxford University Press, (1982).
- [34] Vaney J. B., Contribution à l'étude des propriétés thermoélectriques de vitrocéramiques et verres de chalcogénures semi-conducteurs, thèse de doctorat, Université de Lorraine, (2014), 48-53.

- [35] Moliton A. and Ratier B., Propriétés électroniques et schémas de bandes dans les semiconducteurs amorphes. II, Etude des phénomènes de transport, In Annales de Physique, Les Editions de Physique, (1991).
- [36] Elliott S. R., Physics of amorphous materials, Vol. 192, Longman London, (1984).
- [37] Zvyagin I., On the theory of hopping transport in disordered semiconductors, *physica status solidi (b)*, 58(2), (1973), 443-449.
- [38] Böttger H. and Bryksin V., Hopping conductivity in ordered and disordered solids(II), *physica status solidi (b)*, 78(2), (1976), 415-451.
- [39] Whall T., The conductivity and Seebeck coefficient in the nearest-neighbor hopping regime of a Fermi glass, *Journal of Physics C, Solid State Physics*, 14(29), (1984), L887.
- [40] Nagels P., Rotti M. and Gevers R., Thermoelectric power due to variable-range hopping, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 59, (1983), 65-68.
- [41] Shimakawa K. and Miyake K., Multi-phonon tunnelling conduction of localized π electrons in amorphous carbon films, *Phys. Rev. Lett.*, 61, (1988), 994–996.
- [42] Shimakawa K. and Miyake K., Hopping transport of localized π - electrons in amorphous carbon films, *Phys. Rev. B*, 39, (1989), 7578–7584.
- [43] Shimakawa K. Multi-phonon hopping of electrons on defect clusters in amorphous germanium, *Phys. Rev. B*, 39, (1989), 12933–12936.
- [44] Benkhedir M. L., Thèse de Doctorat, Université de Leuven (2006).
- [45] Ryvkin S. M., Photoelectric Effects in Semiconductors, New York: consultant Bureau, (1964).
- [46] Pollak M. and Geballe T.H., Low - frequency conductivity due to hopping processes in silicon, *Phys. Rev.*, 122, (1961), 1742–1753.
- [47] Shimakawa K., Kondo A., Goto M. and Long A.R., AC loss originating from mesoscopic and macroscopic inhomogeneities in hydrogenated amorphous silicon, *J. Non-Cryst. Solids*, (1996), 198–200, 157–160.
- [48] Street R.A. and Mott N.F., States in the gap in glassy semiconductors, *Phys. Rev. Lett.*, 35, (1975), 1293–1296.
- [49] Anderson P.W., Model for the electronic structure of amorphous semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 34, (1975), 953–955.
- [50] Singh J. and Shimakawa K., *Advances in Amorphous Semiconductors*, Taylor & Francis, London, (2003).

- [51] Elliott, S.R., AC conduction in amorphous chalcogenide and pictide semiconductors, *Adv. Phys.*, 36, (1987), 135–218.
- [52] Kastner M., Adler D. and Fritzsche H., Valence-alternation model for localized gap states in lone-pair semiconductors, *Phys. Rev. Lett.*, 37, (1976), 1504–1507.
- [53] Ganjoo A. and Shimakawa K., Estimation of density of charged defects in amorphous chalcogenides from a.c. conductivity, Random-walk approach for bipolaron based on correlated barrier hopping, *Philos. Mag. Lett.*, 70, (1994), 287–291.
- [54] Mort J., *The anatomy of xerography: Its invention and evolution*, McFarland and Company, Jefferson, (1989).
- [55] Tsui K. et al., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 219 (1991) 505.
- [56] Springet B. E., in *Proc. of the Fifth International Symposium on Uses of Selenium and Tellurium* (Selenium-Tellurium Development Ass., Inc.) Grinbergen, Belgium, (1994), 187.
- [57] Lucovsky G., *Physics of selenium and tellurium*, edited by Gerlach E. and Grosse P., Springer-Verlag, New York, (1979).
- [58] Lucovsky G. and Galeener F.L., “Intermediate range order in amorphous solids”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 35-36, (1980), 1209-1214.
- [59] Fogal B.J., *Electronic transport properties of stabilized amorphous selenium x-ray photoconductors*, Thèse de doctorat. Université de Saskatchewan, (2005).
- [60] Meek P.E., “Structural interpretations of the vibrational spectra of models of amorphous As and Se”, *Proceedings of the Symposium on the Structure of Non-Crystalline Solids*, edited by Gaskell P. H., Taylor & Francis Ltd., London, (1977), 235-237.
- [61] Robertson J., “Electronic structure of amorphous semiconductors”, *Advances in Physics*, 32, (1983), 361-452.
- [62] Adler D. and Yoffa E. J., “Localized electronic states in amorphous semiconductors”, *Canadian Journal of Chemistry*, 55, (1977), 1920-1929.
- [63] Abkowitz M., “Changes in the photoelectric properties of glassy chalcogenides induced by chemical doping, irradiation, and thermal history”, *Journal of Chemical Physics*, 46, (1967), 4537.
- [64] Agarwal S. C., “Nature of localized states in amorphous semiconductors: a study by electron spin resonance”, *Physical Review B*, 7, (1973), 685-691.
- [65] Elliot S. R., “A unified model for reversible photo-structural effects in chalcogenide glasses”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 81, (1986), 71-98.

- [66] Abkowitz M., “Density of states in A-Se from combined analysis of xerographic potentials and transient transport data”, *Philosophical Magazine Letters*, 58, (1988), 53-57.
- [67] Kasap S. O., Koughia C., Berashevich J., Johanson R. and Reznik A., *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **26**, (2015), 4644.
- [68] Abkowitz M., “Relaxation induced changes in electrical behavior of glassy chalcogenide semiconductors”, *Polymer Engineering Science*, 24, (1984), 1149-1154.
- [69] Kasap S.O. and Rowlands J.A., “Review: X-ray photoconductors and stabilized A-Se for direct conversion digital flat-panel x-ray image detectors”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 11, (2000), 179-198.
- [70] Kasap S.O. and Juhasz C., “Time-of-flight drift mobility measurements on chlorine-doped amorphous selenium films”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 18, (1985), 703-720.
- [71] Pai D.M., “Time- of-flight study of the compensation mechanism in a-Se alloys”, *Journal of Imaging Science and Technology*, 41, (1997), 135-142.
- [72] Hartke J.L. and Regensburger P.J., “Electronic states in vitreous selenium”, *Physical Review*, 139, (1965), A970-A980.
- [73] Davis E.A., “Optical absorption, transport and photoconductivity in amorphous selenium”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 4, (1970), 107-116.
- [74] Pai D.M. and Enck R.C., “Onsager mechanism of photogeneration in amorphous selenium”, *Physical Review B.*, 11, (1975), 5163-5174.
- [75] Spear W.E. and Le Comber P.G., Substitutional doping of amorphous Silicon. *Solid State Commun.*, 17, (1975), 1193–1196.
- [76] Givens M. P., *Rev. Sci. Instrum.*, 25, (1954), 1130.
- [77] Spear W.E., “Drift mobility techniques for the study of electrical transport properties in insulating solids”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1, (1969), 197-214.
- [78] Polischuk B., *Interrupted Field Time-of-Flight Transient Photoconductivity Technique and its Applications to Amorphous Semiconductors*, Ph. D. Thesis, University of Saskatchewan, Saskatoon, Canada, (1994).
- [79] Benkhedir M. L., Brinza M., Adriaenssens G. J. and Main C., *J. Phys. Condens. Matter*, 20, 215202, (2008).
- [80] Benkhedir M. L., Mansour M., Djefafia F., Brinza M. and Adriaenssens G. J., *Phys. Status Solidi B*, 246, (2009), 1841.
- [81] Benkhedir M. L., Willekens J., Qamhieh N., Emelianova E. V., Brinza M. and Adriaenssens G. J., *J. Optoelectron, Adv. Mater.* 9, (2007), 43.

- [82] Adriaenssens G. J. and Benkhedir M. L., *J. Non-Cryst. Solids* 354, (2008), 2687.
- [83] Wong C. K., Lucovsky G. and Bernholc J., *J. Non-Cryst. Solids* 97, (1987), 1171.
- [84] Marshall J. M. and Main C., in: *Nanostructured Materials for Advanced Technological Applications*, edited by J. P. Reithmaier, P. Petkov, W. Kulisch, and C. Popov, NATO Science Series B – Physics and Biophysics, Springer, Dordrecht, (2009), 49.
- [85] Fritzsche H., Gaczi P. J. and Kastner M., *Philos. Mag. B* 37, (1978), 593.
- [86] Elliott S. R. and Tikhomirov V. K., *J. Non-Cryst. Solids* 198, (1996), 669.
- [87] Monroe D., *Solid State Commun.* 60, (1986), 435.
- [88] Seynhaeve G., Ph.D. thesis, K. U. Leuven (1989).
- [89] Orenstein J. and Kastner M., *Phys. Rev. Lett.* 46, (1981), 1421.
- [90] Hammam M., Adriaenssens G. J. and Grevendonk W., *J. Phys. C: Solid State Phys.* 18, (1985) 2151.
- [91] Kasap S.O. and Juhasz C., “Transient photoconductivity probing of negative bulk space charge evolution in halogenated amorphous selenium films”, *Solid State Communications*, 63, (1987), 553-556.
- [92] Marshall J. M., Street R. A. and Thompson M. J., *Phil. Mag. B* 54, (1986) 51.
- [93] Spear W.E., “Transit time measurements of charge carriers in amorphous selenium films”, *Proceedings from the Physical Society of London*, B70, (1957), pp. 669-675
- [94] Benkhedir M. L., Djefaffia F., Mansour M. and Qamhieh N., *Phys. Status Solidi C* 7, (2010), 877.
- [95] Kasap S. O., Koughia K. V., Fogal B., Belev G. and Johanson R. E., *Semiconductors* 37, (2003), 789.