

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE DES FRERES MANTOURI
FACULTE DES SCIENCES EXACTES**

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :.....

Série :.....

THESE

PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES EN

PHYSIQUE

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

OPTION

SEMI-CONDUCTEURS

THEME

**ETUDE DES NIVEAUX ENERGETIQUES DES DEFAUTS
DANS LA BANDE INTERDITE DU SELENIUM
AMORPHE (a-Se)**

Par : DJEFAFLIA Fahima

Soutenue le : 11 / 06 /2015

Devant le jury :

Président :	A. Bouabellou	Prof.	Université des Frères Mantouri
Rapporteur :	M. L. Benkhedir	Prof.	Université de Tébessa
Examineurs :	A. Doghmane	Prof.	Université d'Annaba
	M. S. Aida	Prof.	Université des Frères Mantouri
	A. Attaf	Prof.	Université de Biskra



Avec un énorme plaisir, un cœur ouvert et immense joie, que je dédie mon travail:

A mes très chers parents qui m'ont soutenu tout au long de ma vie.

A mon mari Djamel, source de tendresse, de noblesse et d'affection.

A mes frères et mes sœurs.

A tous mes professeurs et mes amis.

Remerciement

Par ces quelques lignes, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin au bon déroulement de cette thèse, en espérant n'avoir oublié personne...

*Je tiens à remercier vivement Monsieur **M. L. BENKHEDIR**, Professeur à l'université de Tébessa, pour la confiance qu'il m'a témoignée en acceptant la direction scientifique de mes travaux. Je suis reconnaissante à lui de m'avoir fait bénéficier tout au long de ce travail, de sa grande compétence, de sa rigueur intellectuelle, de son dynamisme, et de son efficacité, certaine que je n'oublierai jamais. Soyez assuré de mon attachement et de ma profonde gratitude.*

*Je tiens à remercier Monsieur **A. BOUABALLOU**, Professeur à l'université de Constantine 1, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence du jury.*

*Mes remerciements vont aussi à Monsieur **A. DOGHMANE**, Professeur à l'université d'Annaba, d'avoir ménagé son temps pour juger et critiquer ce travail. Je suis particulièrement reconnaissante et honoré par sa participation au jury de thèse.*

*Que Monsieur **A. ATTAF** Professeur à l'université de Biskra, trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements, de m'avoir fait l'honneur d'être examinateur et de participer au jury de ce travail.*

*Il m'est aussi agréable de remercier vivement Monsieur **M.S. AIDA**, Professeur à l'université de Constantine 1, d'avoir mis à ma disposition son laboratoire et pour avoir accepté de juger ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude pour les services rendus au cours de la préparation et la caractérisation optique de nos échantillons.*

*J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur **G.J. ADRIÆNSSENS**, Professeur à l'université de Leuven, pour les mesures de la photoconductivité transitoire et les nombreuses discussions qu'avons eues sur les résultats trouvés.*

Mes remerciements respectueux à Monsieur **N. QAMHIEH**, Professeur à l'université d'Émirats arabes unis, pour la préparation de quelques échantillons.

Un grand merci à Monsieur **A. GOUASSMIA**, Professeur à l'université de Tébessa, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire pour les mesures optiques.

Je remercie vivement Monsieur **A. BOUMALI**, Professeur à l'université de Tébessa, pour leurs nombreux conseils et leur humour.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude envers Madame **Z. SOUICI-CHAFI**, Maitre de conférences à l'université de Bejaia, merci pour ses nombreux conseils tant au niveau scientifique que rédactionnel.

Un petit mot supplémentaire pour **F. BOUMALI-SERDOUK**, merci de m'avoir accompagnée, aidée, durant ces années de recherche. T'es pour moi un véritable modèle. J'ai énormément appris de toi, ta rigueur scientifique, ton sens du détail, ton optimisme...

Je remercie chaleureusement tous mes collègues de l'université de Tébessa pour leurs encouragements et pour la période de temps agréable passé avec eux. En particulier mes chères amies **Mouna** et **Amel**.

Enfin, il m'est agréable d'adresser mes sincères remerciements à tous les membres de ma famille, mère, père, sœurs et frères. Qu'ils trouvent tous ici tout mon amour.

Table des matières

Introduction générale	01
------------------------------------	----

Chapitre I : Généralités sur les chalcogénures amorphes

I.1. Introduction.....	04
I.2. Bandes d'énergie.....	04
I.2.1. Matériaux cristallins.....	05
I.2.2. Matériaux amorphes.....	06
a. Microstructure du matériau amorphe.....	06
b. Modèle de Weaire et Thorpe.....	08
I.3. Désordres et propriétés électroniques.....	09
I.3.1. Défauts dans les semiconducteurs amorphes.....	12
a. Energie de corrélation positive.....	14
b. Energie de corrélation négative.....	15
I.3.2. Niveaux énergétiques des défauts chargés.....	20
I.3.3 Niveau de Fermi.....	23
I.4. Sélénium.....	25
I.4.1. caractéristiques structurelles.....	25
I.4.2. Propriétés optiques.....	27
I.4.3. Effets photoinduits.....	28
I.4.4. Propriétés électroniques.....	29
I.5. Conclusion.....	32

Chapitre II : Elaboration et caractérisation du a-Se en couches

minces

II.1. Introduction.....	33
II.2. Elaboration des couches minces du a-Se par évaporation thermique..	33
II.3. Techniques de caractérisation utilisées.....	35

II.3.1. La photoconductivité.....	35
a. Principe de la photoconductivité.....	35
b. La photoconductivité transitoire (TPC).....	36
II.3.2. Spectroscopie UV-visible.....	37
II.4. Concept générale.....	39
II.4.1. Durée de vie.....	42
II.4.2. Modèle de piégeage multiple.....	44
II.4.3. Modèle de TROK.....	47
II.4.4. Absorption optique	49
II.5. Conclusion.....	52

Chapitre III : L'effet de l'Arsenic sur les propriétés électroniques du a-Se

III.1. Introduction.....	53
III.2. Procédure expérimentale.....	54
III.3. Résultats expérimentaux.....	54
III.4. Analyses et discussion.....	58
III.5. Conclusion.....	63

Chapitre IV : les effets photoinduits dans le sélénium amorphe

IV.1. Introduction.....	64
IV.2. Les Mesures de transmission optique.....	65
IV.2.1. Avant l'illumination.....	65
IV.2.2. Après l'illumination.....	66
IV.3. Analyse des spectres de transmission.....	72
IV.3.1. Gap optique	72
IV.3.2. Indice de réfraction.....	74
IV.3.3. Désordre (Energie d'Urbach).....	75
IV.4. Discussion	76

IV.5. Conclusion.....	80
Conclusion générale et perspectives.....	81
Références bibliographiques.....	83

Liste des figures

Chapitre I

Fig. I.1 :	Représentation schématique de la fonction de distribution radiale (FDR) dans les matériaux amorphes.....	07
Fig. I.2 :	(a) représentation de l'oxyde A_2O_3 cristallin hypothétique à deux dimensions, (b) modèle de Zachariasen de l'état amorphe du même composé [13].....	08
Fig I.3 :	Représentation de puits potentiels (a) dans un réseau cristallin, (b) dans un matériau amorphe utilisant le model d'Anderson.....	10
Fig. I.4 :	Représentation schématique des fonctions d'ondes dans la structure amorphe.....	11
Fig. I.5 :	Densité d'états (trait continu représente le semiconducteur amorphe et en tirets le semiconducteur cristallin).....	12
Fig. I.6 :	Conséquences de la structure amorphe sur les propriétés électroniques	12
Fig. I.7 :	Exemple du réseau aléatoire avec atomes ayant différentes coordinations.....	13
Fig. I.8 :	Configuration électronique des chalcogènes.....	14
Fig. I.9 :	Diagramme de configuration de coordination $D^0, D^+ et D^-$	16
Fig. I.10 :	Structure et énergie de la configuration d'élément du groupe VI.....	19
Fig. I.11 :	Mécanisme de création de VAP.....	20
Fig. I.12 :	Diagramme d'énergie des défauts D^+ et D^- avec les différentes transitions possibles	21
Fig. I.13 :	Densité d'états d'une quasi particule pour un semiconducteur avec des états localisés dans la bande interdite relative à un seul défaut à T_0 , et l'énergie de Fermi en fonction de la densité électronique $n=N/N_0$ à basse température (définie), (a) l'énergie de corrélation positive, (b) l'énergie de corrélation négative, les transitions optiques reliant les états localisés et les états de la bande sont indiqués par des flèche [13].....	24
Fig. I.14 :	(a) la structure hexagonal et (b) monoclinique du a-Se.....	26
Fig. I.15 :	Représentation schématique de la structure du a-Se.....	27
Fig. I.16 :	Diagramme de la densité d'états du a-Se proposé par M. Abkowitz.....	30

Fig. I.17 : Densité d'états proposée par Benkhedir (ligne continue) comparée à celle obtenue par Abkowitz (ligne discontinue).....	31
---	----

Chapitre II

Fig. II.1 : Principe de l'évaporation thermique.....	33
Fig. II.2 : Montage expérimental de la technique d'évaporation thermique sous vide, laboratoire des couches minces et interfaces de l'université des Frères Mantouri.....	34
Fig. II.3 : Granules du Sélénium.....	34
Fig. II.4 : Représentation schématique de la photoconductivité transitoire, (a) configuration coplanaire et (b) configuration sandwich.....	36
Fig. II.5 : Principe de la photoconductivité transitoire (TPC).....	37
Fig. II.6 : Photographie du spectrophotomètre UV- Visible (UV 3101 PC Shimadzu), Laboratoire des Couches Minces et Interfaces, Université des Frères Mantouri	38
Fig. II.7 : Les principales transitions électroniques possibles dans les matériaux amorphes, (a) absorption directe, (b) et (c) absorption à travers les états localisés, (d) et (e) capture et recombinaison, (f) piégeage et émission...	40
Fig. II.8 : Fonction d'occupation avant et après illumination.....	44
Fig. II.9 : Processus du piégeage multiple pour un porteur de charge en excès.....	45
Fig.II.10 : Processus de la thermalisation des électrons en fonction du temps.....	49
Fig.II.11 : Présentation typique d'un seuil d'absorption dans un semiconducteur amorphe.....	50

Chapitre III

Fig.III.1 : Variation du photo-courant transitoire en fonction du temps à différentes températures et un champ électrique constant (230 V) du a-Se dopé avec 0.2 at.% d'As.....	56
Fig.III.2 : Variation du photo-courant transitoire en fonction du temps à différentes températures et un champ électrique constant (100 V) du a-Se dopé avec 0.5 at.% d'As.....	57

Fig.III.3 :	Variation du photo-courant en fonction du temps à différents champs et une température constante (283K) du a-Se dopé avec 0.5 at. % d'As	58
Fig.III.4 :	Variation de t^* en fonction de température du a-Se (0.2 at. % As).....	59
Fig.III.5 :	Variation de t^* en fonction de température du a-Se (0.5 at. % As).....	60

Chapitre IV

Fig.IV.1 :	Spectre de transmission du a-Se avant illumination (Spectre de référence).....	66
Fig.IV.2 :	Montage expérimental pour l'illumination.....	67
Fig.IV.3 :	Spectres de transmission du a-Se après illumination.....	68
Fig.IV.4 :	Comparaison entre les spectres de transmission avant et après illumination.....	69
Fig.IV.5 :	Spectres de transmission du a-Se avant et après illumination avec lumière bleu.....	70
Fig.IV.6 :	Spectres de transmission du a-Se avant et après illumination avec lumière blanche naturelle.....	71
Fig.IV.7 :	Spectres de transmission du a-Se avant et après illumination avec lumière rouge.....	72
Fig.IV.8 :	courbes $\sqrt{\alpha h \nu} = f(h \nu)$ pour des couches a-Se illuminé avec lumière blanche naturelle et bleu.....	73
Fig.IV.9 :	Variation de l'Indice de réfraction en fonction de longueur d'onde du a-Se avant et après illumination avec la lumière blanche naturelle et bleu.....	75
Fig.IV.10:	Les résultats obtenus dans les références [81] et [82].....	77
Fig.IV.11:	Spectres de Raman pour des couches minces du sélénium amorphe après illumination avec une lumière rouge (Laser) pendant des différentes périodes.....	79

Introduction générale

Durant les dernières décennies, un intérêt croissant s'est fait jour dans le domaine des matériaux amorphes, tant sur le plan des concepts physiques (localisation, piégeage, recombinaison...etc.) que dans le domaine pratique. Ce sont des matériaux qui ouvrent de nouveaux champs d'application au potentiel technologique considérable, et plus particulièrement les semiconducteurs amorphes dans le cas où la notion de grandes surfaces associées à un faible coût de fabrication devient importante. Cependant, le développement des dispositifs basés sur les semiconducteurs cristallins (silicium et composés III-V) s'est traduit par une orientation presque exclusive des recherches sur les cristaux ce qui a retardé l'essor des matériaux amorphes. Ce fossé a commencé à se réduire à la suite des plusieurs découvertes.

Il semble bien ainsi, qu'au début des années 60, le procédé de xérogaphie [1] basé sur les propriétés photoconductrices du sélénium amorphe (a-Se) soit au départ de cet intérêt subit pour ces matériaux. En effet, le a-Se présente des propriétés photoconductrices et photosensibles très prometteuses et pourrait être avantageusement utilisé dans la fabrication industrielle des dispositifs électroniques tels que : les capteurs digitaux des rayons X, les tubes de haute sensibilité des vidéos (HARPICON dans la télévision HD...etc.) [2-5]. Les propriétés électroniques et optiques du a-Se sont diversifiées, et certaines de ces propriétés font du a-Se un matériau aux caractéristiques uniques. Mais il reste beaucoup de propriétés fondamentales de ce matériau qui ne sont pas encore complètement comprises. En particulier, la structure qui est une donnée essentielle pour une compréhension détaillée des propriétés physiques de ce matériau.

Toutefois, les propriétés électroniques et optiques du a-Se dépendent essentiellement des états localisés dans la bande interdite qui agissent comme des pièges ou des centres de recombinaisons pour les porteurs de charge libres. En outre, il est important de noter que la température de transition vitreuse du a-Se est juste au-dessus de la température ambiante, environ 42°C , ce qui rend le sélénium instable. Pour les applications technologiques on utilise le sélénium amorphe stabilisé, et qui contient une faible quantité d'arsenic (0.2 at. % - 0.5 at. %) et des traces du chlore (10 – 20 ppm). L'arsenic cause une diminution du temps de vie des trous, ce qui est expliqué par la création d'un défaut, et le chlore remédie ce problème [6-8]. Cette explication n'a aucune preuve valide.

Le travail effectué au cours de cette thèse est réparti en deux parties : la première est consacrée à l'étude des propriétés électroniques des couches minces a-Se dopé par l'arsenic (As). Le but est d'expliquer les changements de la densité des états localisés dans la bande interdite introduits par l'addition de l'arsenic, et de trouver une explication de la diminution de la durée de vie des porteurs de charge (les trous) qui accompagne l'addition de l'arsenic à la matrice du sélénium. La deuxième partie est destinée à l'étude de l'influence de la lumière (différentes longueurs d'onde) sur les propriétés optiques du a-Se. Les effets photoinduits sont d'un grand intérêt fondamental et pratique.

En conséquence le manuscrit s'articule autour de quatre chapitres :

Le premier chapitre situe le cadre de recherche effectué, à savoir une recherche bibliographique sur la physique des matériaux amorphes, nous rapportons les différences entre les matériaux amorphes et les matériaux cristallins dans le but de mieux comprendre l'origine des états localisés dans la bande interdite des matériaux amorphes. En suite, nous présentons un contexte bibliographique sur le sélénium amorphe et ses principales propriétés physiques, et nous terminons par l'évolution historique de la densité d'états dans le sélénium amorphe, c'est le point de première importance pour ce travail.

Le deuxième chapitre de ce travail comporte d'une part la méthode expérimentale réalisée pour la préparation des couches minces du a-Se pur et dopé par l'arsenic, ainsi que l'optimisation expérimentale des conditions de leur élaboration. D'autre part, nous nous attachons à détailler les différentes techniques utilisées pour la caractérisation électronique et optique des couches minces étudiées et les concepts théoriques de chaque technique.

Dans le troisième chapitre, nous présentons une étude exhaustive de l'influence du dopage par l'arsenic sur les propriétés électroniques du a-Se, afin d'expliquer les changements de la densité des états localisés dans la bande interdite introduit par l'addition de l'arsenic et de trouver une explication de la diminution de la durée de vie des porteurs de charge. A cet égard, nous avons regroupé l'ensemble des résultats et les analyses effectuées sur les échantillons dans cette partie de thèse, les déterminations des propriétés électroniques ont été effectuées grâce à l'utilisation de la photoconductivité transitoire.

Afin de comprendre les effets photoinduits dans le a-Se pur, nous avons entrepris une autre étude expérimentale sur l'influence de la lumière de différentes longueurs d'onde (rouge, bleu et blanche naturelle) sur les propriétés optiques du matériau étudié comme le

coefficient d'absorption, le gap optique, l'indice de réfraction et l'énergie d'Urbach (le désordre). Nous consacrons ainsi le quatrième chapitre de ce manuscrit aux résultats expérimentaux obtenus.

La conclusion générale fait le point sur les différents résultats significatifs de ce travail et les perspectives envisageables en vue de la compléter.

I.1. Introduction

Durant les dernières décennies, les semiconducteurs amorphes attirent une attention croissante de la communauté scientifique et industrielle en raison de leurs applications multiples. L'étude des semiconducteurs amorphes, que ce soit par des procédés expérimentaux ou par des modèles théoriques, permet d'avoir une vision détaillée sur leurs propriétés physiques, et d'augmenter ainsi leurs potentialités d'applications technologiques. Mais ces matériaux correspondent à un vaste domaine d'étude où beaucoup reste à défricher, en particulier en ce qui concerne leurs propriétés électroniques et optiques.

Les bases de la physique des matériaux amorphes furent établies à partir des concepts de l'état cristallin tels que la théorie des bandes d'énergie. Malgré l'absence d'ordre structural à grande distance, cette théorie reste valable dans ses grandes lignes et elle est à l'origine des différents modèles proposés pour expliquer la structure électronique d'un semiconducteur amorphe.

Dans ce chapitre, nous nous proposons de donner des rappels bibliographiques sur la physique des matériaux amorphes. Il comporte également, une présentation de la structure des bandes de ces matériaux afin de mieux comprendre l'origine des états localisés dans la bande interdite. Nous nous intéresserons plus en détail aux semiconducteurs chalcogènes et en particulier le sélénium. Une étude des propriétés physiques du sélénium amorphe, qui est au centre de notre étude, sera effectuée en dernier.

I.2. Bandes d'énergie

Un matériau cristallin est caractérisé par un ensemble d'atomes arrangés périodiquement suivant les trois directions de l'espace dans un ordre strict qui définit la structure cristalline. Dans un cristal parfait infini, les potentiels possèdent la périodicité du réseau cristallin. Le théorème de Bloch permet d'obtenir les états propres d'énergie d'un électron dans ce réseau. Une conséquence du théorème de Bloch est l'apparition de bande interdite entre la bande de valence et la bande de conduction par l'application d'un potentiel cristallin perturbatif.

Dans le cas d'un cristal avec défauts, des états discrets dans la bande interdite située entre la bande de valence et la bande de conduction sont observés suivant le type de défaut.

Pour ce qui est du matériau amorphe, les atomes sont disposés de façon non périodique, la structure est désordonnée avec des liaisons de longueur et d'angle variables. Ce matériau est caractérisé par la disparition de l'ordre à longue distance mais l'existence d'un ordre à courte distance préserve l'existence d'une bande de valence et d'une bande de conduction. La présence du désordre dans la structure amorphe crée des états de défauts dans la bande interdite. Ces défauts sont à l'origine de l'apparition des queues dans la bande interdite.

Cependant, pour résoudre l'équation de Schrödinger à laquelle obéit la fonction d'onde de l'électron, des concepts mathématiques faisant appel à la notion de la périodicité du réseau cristallin, c'est-à-dire l'ordre à longue distance, et sur lesquels reposent la théorie de Bloch ou la théorie des bandes [9]. Cette théorie ne peut pas s'appliquer au cas des matériaux amorphes.

I.2.1. Matériaux cristallins

Dans un atome, les états quantiques d'un électron, soumis à un potentiel créé par les noyaux et par le nuage formé par les autres électrons sont des orbitales, ondes, plus au moins étalées autour du noyau ; il leur correspond des énergies formant un spectre discret. Dans un solide cristallin, les noyaux sont disposés en un réseau régulier, de sorte que le potentiel vu par chaque électron est périodique dans l'espace. Cette propriété géométrique simplifie le problème et permet de le résoudre malgré le grand nombre des particules avec lesquelles l'électron interagit dans le cristal. On trouve ainsi des caractéristiques quelque peu analogues à celles d'un électron dans un atome. Les orbitales, états quantiques dans lesquels pouvait se placer chaque électron de l'atome, sont remplacées par des ondes, dites ondes de Bloch, présentées dans tout le cristal et modulées par le réseau des noyaux atomiques. De même que, les énergies des orbitales étaient organisées en couches, celles des ondes de Bloch sont groupées dans des intervalles, nommés bandes permises, séparés par d'autres intervalles, nommés bandes interdites, à l'intérieur desquels il n'existe aucune valeur possible pour les énergies de l'électron.

Comme dans un atome, si la température est nulle, les N électrons du cristal s'arrangent de telle sorte que leur énergie totale soit minimale. Cependant, en vertu du principe d'exclusion de Pauli, chaque onde de Bloch ne peut accueillir plus d'un électron. Les N électrons s'empilent donc dans les N niveaux de plus basse énergie, depuis la valeur la plus faible possible, au bas de la bande la plus profonde, jusqu'à une valeur maximale

dénommée niveau de Fermi. Les niveaux d'énergie situés au-dessous du niveau de Fermi sont donc tous occupés, ceux situés au-dessus sont tous vides.

De plus, les électrons dans un cristal sont en interaction aussi bien avec tous les autres électrons qu'avec les noyaux. Nous supposons que toutes les interactions sont représentées correctement par une énergie potentielle périodique de même périodicité que celle du cristal. Les fonctions d'onde associées aux états de valence et de conduction ne sont plus localisées au voisinage immédiat des atomes du cristal : les électrons sont dans des états étendus et ont une probabilité de présence non nulle sur tout le cristal. Autrement dit, un électron périphérique de ce cristal est décrit par une onde de Bloch. Nous ne pouvons pas l'affecter à un atome particulier et seul son vecteur d'onde associé importe : nous parlons d'électron délocalisé. Les fonctions d'onde correspondantes sont bien connues sous la forme:

$$\psi_{nk} = e^{ikr} U_{nk}(r) \quad (\text{I.1})$$

Où n est un indice de bande et $U_{nk}(r)$ la partie périodique de la fonction de Bloch.

Et l'énergie correspondante s'écrit:

$$E_n(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n^*} + E_n(0) \quad (\text{I.2})$$

Où m_n^* est la masse effective.

I.2.2. Matériaux amorphes

Le problème de la structure de bande dans les matériaux amorphes est rendu complexe par l'absence d'ordre à longue distance. Néanmoins, le réseau amorphe contient des alignements (la périodicité) à courte distance lorsqu'on considère l'atome et ses plus proches voisins. En utilisant cet ordre à courte distance on peut étudier la structure de bandes dans les matériaux amorphes.

a. Microstructure du matériau amorphe

La présence de l'ordre à courte distance a été montrée par des mesures de diffraction des rayons X (DRX). L'analyse mathématique des résultats de la diffraction X a abouti à la définition de ce qu'on appelle la Fonction de Distribution Radiale (FDR)[10]. La FDR

$J(r)$ représente le nombre d'atomes sur une distance r à partir du centre d'un atome de référence. Elle est donnée par :

$$J(r) = \frac{dn}{dr} = 4\pi r^2 \rho(r) \quad (\text{I.3})$$

Où n est le nombre d'atomes, et $\rho(r)$ est appelée fonction de corrélation des paires atomiques qui donne la densité d'atomes sur une distance comprise entre r et $r + dr$ de l'atome de référence. Cette fonction égale à zéro, à des distances inférieures à la distance atomique moyenne des plus proches voisins et égale à la densité moyenne, ρ^0 , quand la distance r prend des valeurs élevées, dans ce cas le matériau devient isotrope. Entre ces deux limites, la fonction $\rho(r)$ présente un comportement oscillatoire. Les distances entre les pics représentent les séparations interatomiques moyennes comme le montre la **figure I.1**. Il est clair d'après cette figure que les premières distances des plus proches voisins sont bien séparées, mais les pics deviennent larges et moins distincts lorsque r augmente. En plus, les positions du premier et du second pic sont les estimations respectives des moyennes distances du premier et de second voisin.

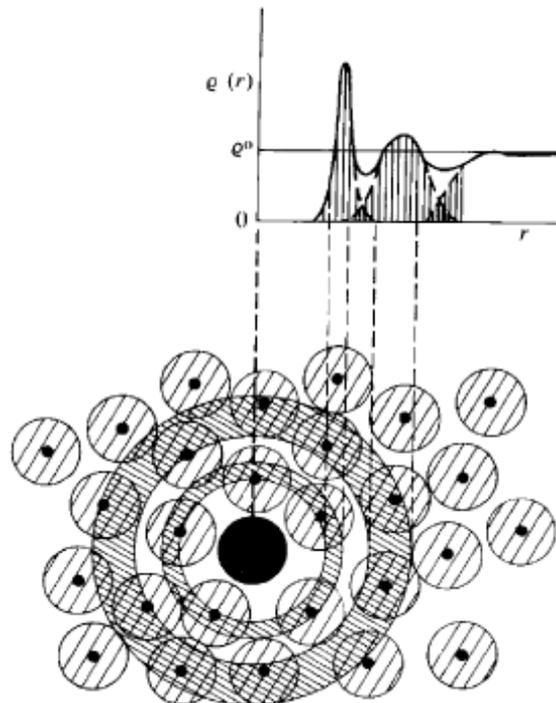


Fig. I.1 : Représentation schématique de la fonction de distribution radiale (FDR) dans les matériaux amorphes

En effet, il est difficile de déterminer la structure d'un matériau amorphe à travers les expériences, à cause du désordre des alignements de longues portées. La modélisation des réseaux amorphes permet d'obtenir une base importante dans la détermination des structures. La comparaison entre la fonction de distribution radiale obtenue expérimentalement et théoriquement permet l'élaboration d'un modèle précis. En 1932, Zachariasen [11] fut le premier à proposer un Réseau Aléatoire Continu (RAC, en anglais continuous random network CRN) pour expliquer les arrangements atomiques dans le réseau amorphe. Dans ce réseau, la structure amorphe est déterminée par le lien entre les atomes, dont la coordination d'un atome étant définie par le nombre d'atomes qui lui sont liés, de sorte que le nombre de liaison de chaque atome suit la règle $8-N$ [12]. Le modèle induit un désordre homogène qui est le même pour chaque atome. Le réseau aléatoire a la propriété de faciliter le regroupement des atomes de différentes coordinations : Les défauts élémentaires sont définis comme des défauts de coordination. La **figure I.2** représente un exemple de RAC.

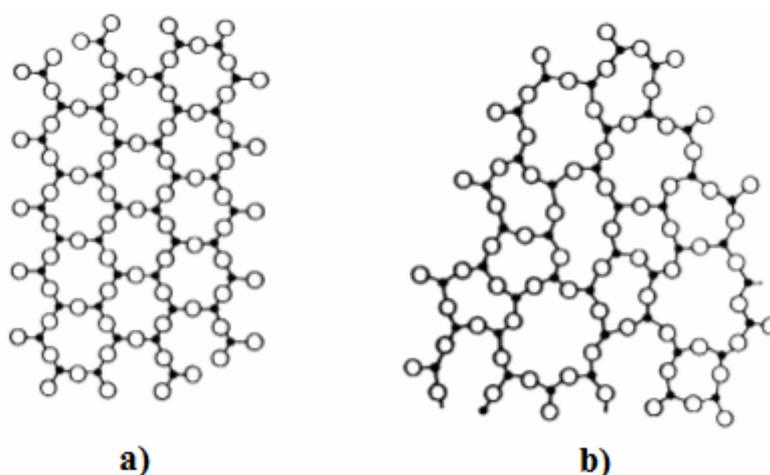


Fig. I.2 : (a) Représentation de l'oxyde A_2O_3 cristallin hypothétique à deux dimensions, (b) modèle de Zachariasen de l'état amorphe du même composé [13].

b. Modèle de Weaire et Thorpe

Nous avons vu au travers des paragraphes précédents que la structure de bandes des matériaux repose sur le pilier fondamental qu'est la périodicité du réseau, puisque tout le développement habituel en physique du solide prend comme point de départ le théorème de Bloch. Cependant, la difficulté de déterminer la structure de bandes dans les matériaux amorphes est due à la disparition de la périodicité du réseau. Il est donc nécessaire de faire

appel à différentes approches théoriques pour présenter les propriétés électroniques d'un matériau amorphe, la description des atomes et les bandes d'énergie sont décrites par la distribution de la densité d'états (DOS) dont cette dernière est donnée par la formule suivante :

$$g(E) = \frac{1}{V} \sum_n \delta(E - E_n) \quad (I.4)$$

Où : $g(E)$ est la densité d'états par unité d'énergie par volume unitaire, V est le volume du système.

Weaire et Thorpe [14-15] ont proposé un modèle sur l'importance de l'ordre à courte distance dans le silicium et le germanium amorphes. Le modèle considère que les caractéristiques de la densité d'états sont conservées dans un matériau si l'ordre à courte distance est indiqué (par exemple c-Si et a-Si qui ont les mêmes liaisons covalentes). D'autres caractéristiques dépendent en revanche de l'ordre à longue distance.

Pour Weaire et Thorpe, l'ordre à courte distance signifie la coordination tétraédrique des plus proches voisins de chaque atome de silicium. Par la suite, la notion a été raffinée et étendue à un nombre plus élevé de plus proches voisins (notamment les seconds plus proches voisins). En résumé, deux nouveaux concepts primordiaux sont introduits pour les matériaux amorphes :

- ❖ La localisation des états: états pouvant être situés dans la bande interdite ou en bords de bande (de conduction ou de valence). Ajoutons que dans un premier temps, le désordre réduit la mobilité en augmentant la diffusion des porteurs.
- ❖ L'ordre à courte distance suffit pour créer une structure de bandes.

I.3. Désordre et propriétés électroniques

Comme nous l'avons expliqué auparavant, du fait des interactions entre atomes, les niveaux d'énergie sur lesquels se répartissent les électrons, sont différents suivant la phase sous laquelle se présente un matériau. Dans le cas d'un cristal, la théorie de Bloch, ou théorie des bandes nous permet de faire le calcul complet de ces niveaux. En fonction de la position du niveau de Fermi par rapport aux différentes bandes d'énergie, on peut prévoir les propriétés électroniques ainsi que leurs variations en fonction des paramètres extérieurs.

La nature des états énergétiques dans la structure désordonnée où tous les états électroniques existent autour du niveau de Fermi sont des états localisés. Pour cela, nous

nous basons sur la théorie d'Anderson [16]. Du fait du désordre, le potentiel vu par les électrons est aléatoire (**Figure I.3**). Dans ce cas, Anderson a utilisé les notions des états localisés et étendus afin de rendre compte des propriétés électroniques des matériaux amorphes. Il a introduit le désordre comme une répartition aléatoire de largeurs des potentiels atomiques sur chaque site.

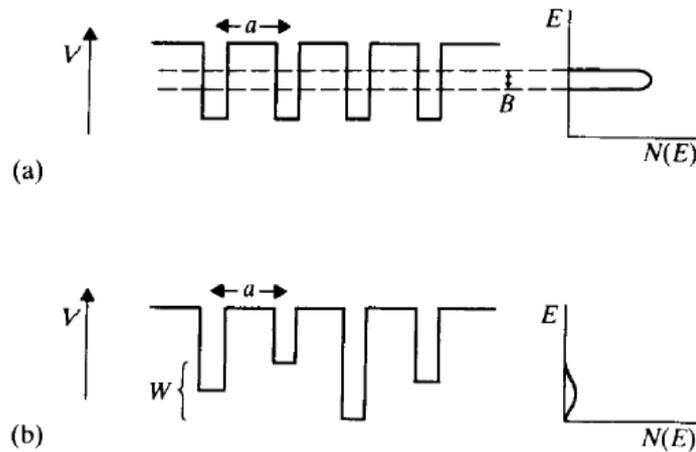


Fig. I.3 : Représentation des puits potentiels (a) dans un réseau cristallin,
(b) dans un matériau amorphe utilisant le model d'Anderson [16]

Dans cette théorie, la résolution de l'équation de Schrödinger est faite en traitant le désordre par la théorie de perturbation et quand l'amplitude du potentiel devient importante, un porteur de charge d'énergie voisine du bord de bande se trouve piégé par les variations du potentiel. Les états propres correspondants deviennent localisés et sont décrits par la fonction enveloppe : $\psi \propto \exp(-\alpha r)$, où α^{-r} représente le rayon de localisation, comme illustré dans la **figure I.4**.

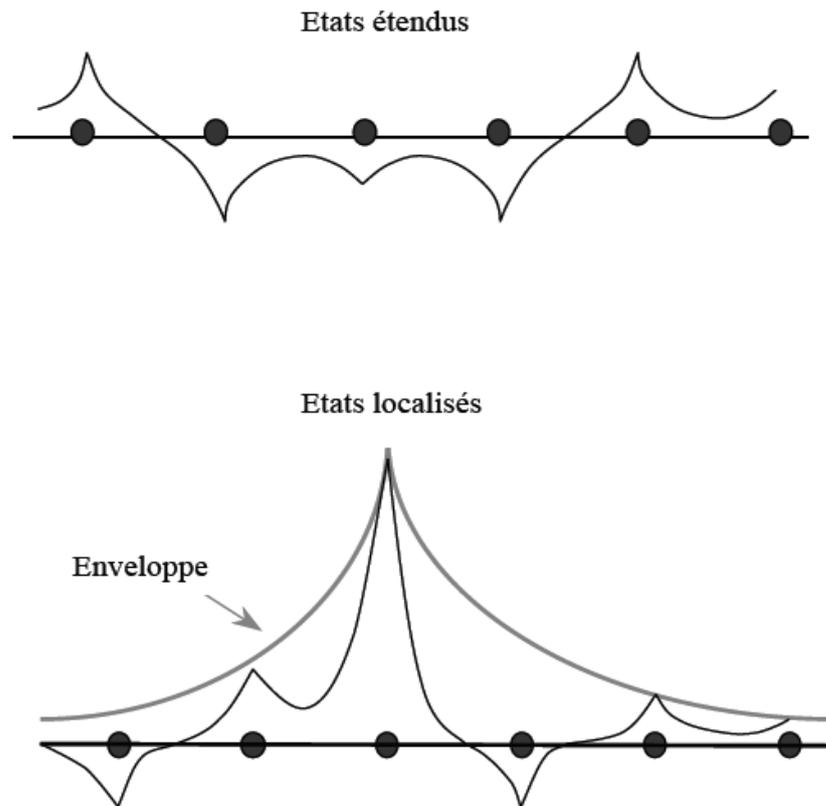


Fig. I.4 : Représentation schématique des fonctions d'ondes dans la structure amorphe

Toutefois, il est important de signaler que dans les matériaux amorphes, il existe des états localisés et des états étendus. Ils sont séparés par le seuil de mobilité E_V pour la bande de valence et E_C pour la bande de conduction. La différence énergétique $E_g = E_C - E_V$ définit le gap de mobilité. Dans la **figure I.5**, nous donnons un schéma descriptif de la densité d'états dans les deux structures: amorphe et cristalline.

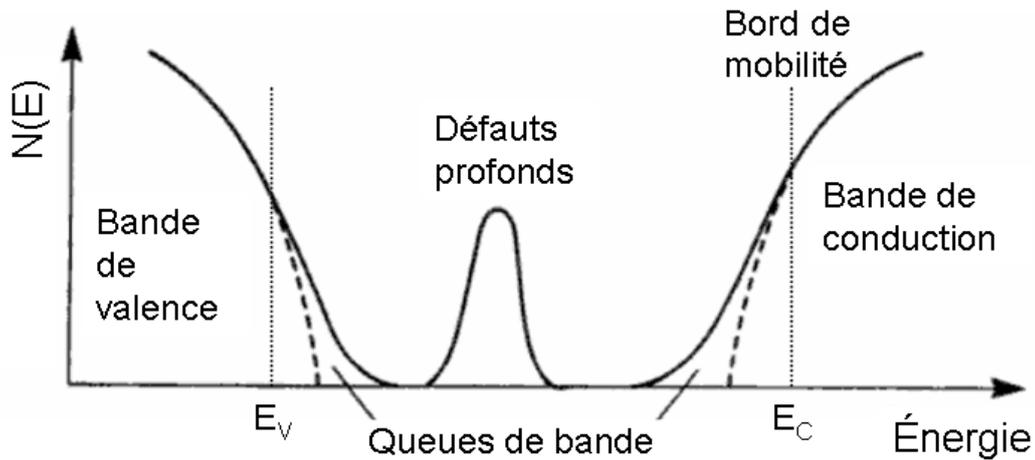


Fig. I.5 : Densité d'état (trait continu représente le semiconducteur amorphe et en tirets le semiconducteur cristallin).

I.3.1. Défauts dans les semiconducteurs amorphes

Dans les semiconducteurs amorphes, l'équivalence des liaisons covalentes entre un atome et ses plus proches voisins implique une structure électronique similaire, d'ailleurs c'est le même cas que les semiconducteurs cristallins. La **figure I.6** montre la modification de la structure due au désordre. Ce désordre correspond aux déviations des longueurs et des angles des liaisons.

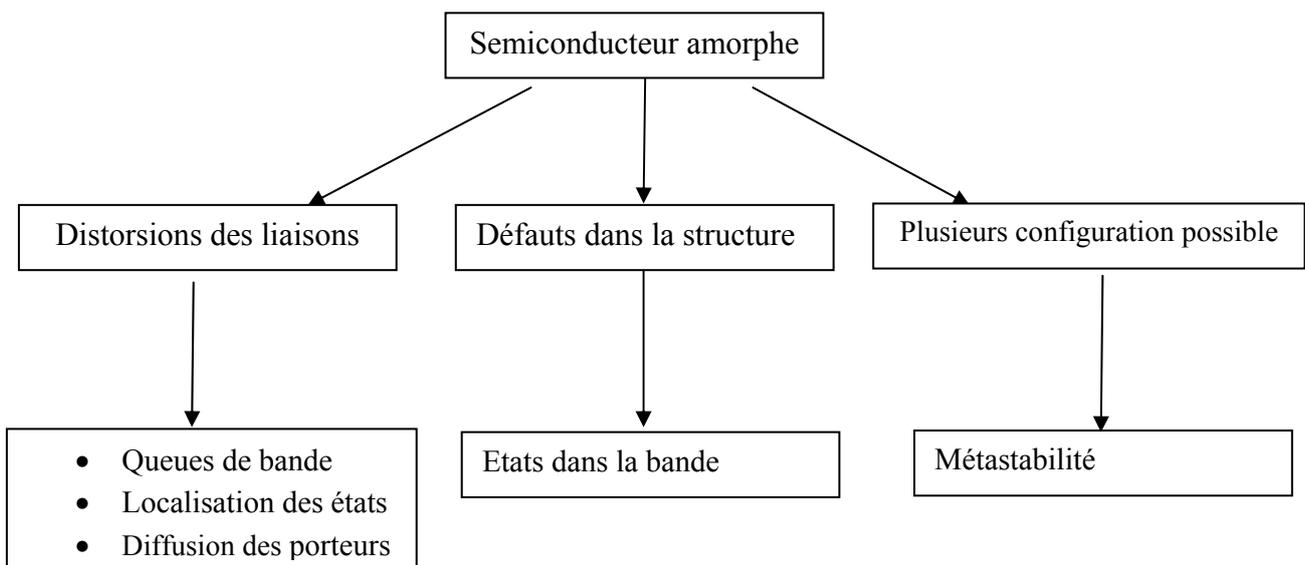


Fig. I.6 : Conséquences de la structure amorphe sur les propriétés électroniques

Cependant, l'ordre à courte distance et le désordre à longue distance impliquent un réseau aléatoire dont les atomes ont des coordinations variées, comme il est indiqué sur la **figure I.7**.

Parmi les défauts cristallins, on peut citer les lacunes, les dislocations, et les atomes en position interstitiel.

Ces notions n'ont pas de sens dans un réseau aléatoire à l'absence de l'ordre à grande distance. Dès lors, dans un semiconducteur amorphe, un défaut est un défaut de coordination c.-à-d. un atome qui a trop ou pas assez de liaison (un atome sur coordonné ou sous coordonné).

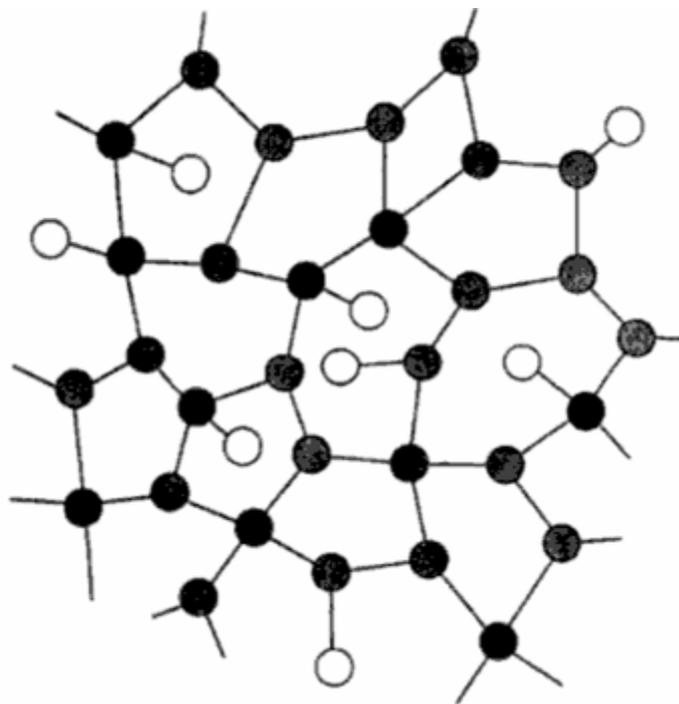


Fig. I.7 : Exemple du réseau aléatoire avec atomes ayant différentes coordinations

Pour les semiconducteurs amorphes à coordination tétraédrique comme le germanium et le silicium amorphe, les quatre orbitales électroniques résultants de l'hybridation « sp^3 » participent à quatre liaisons équivalentes, et la structure atomique est bien décrite par un modèle dit aléatoire continu [17], formé par l'arrangement au hasard des tétraèdres légèrement déformés par rapport aux tétraèdres réguliers qui constituent la phase cristalline. Tous ces défauts agissent comme des pièges et des centres recombinants pour les porteurs de charge libres (les électrons et les trous). Par exemple le silicium amorphe a une densité de défauts profonds dus aux liaisons pendantes. Un avantage de

l'hydrogène dans le silicium est sa particularité à réduire la densité de défauts et ouvre, ainsi, de nouvelles perspectives pour l'obtention de dispositifs électroniques tels que : les diodes Schottky, les jonctions pn, et les transistors à effet de champs.

Les chalcogénures sont des matériaux dont la configuration électronique est « s^2p^4 », ces types de matériaux sont caractérisés par la coordinance 2, il reste sur chaque atome deux orbitales « p » qui n'intervenant pas dans une liaison et formant une paire isolée. Ces orbitales forment la partie supérieur des états de la bande de valence, comme le montre la **figure I.8**.

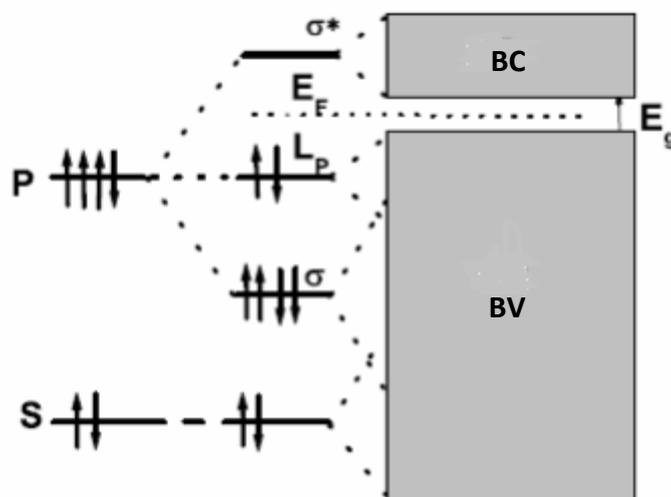


Fig. I.8 : Configuration électronique des chalcogènes

Plus précisément, nous pouvons noter que pour les chalcogénures, les liaisons pendantes neutres, comme nous les verrons ci-dessous, ne sont pas énergétiquement favorisées. Par conséquent, la combinaison des atomes sur coordonnés et sous coordonnés forme des défauts énergétiquement favorisés. En plus, lorsque deux électrons occupent le même centre de défaut, l'énergie de corrélation entre ces deux électrons devra être prise en considération. Il a été constaté que cette énergie est positive dans les semiconducteurs amorphes à coordination tétraédrique et négative dans les chalcogénures [13, 18].

a. Energie de corrélation positive

Dans les semiconducteurs amorphes tétraédriques, une liaison pendante a un électron non apparié dans un atome triplement coordonné, c'est l'état de charge neutre qui désigne le centre de défaut D^0 . Ce centre est paramagnétique, donc nous pouvons l'observer par la technique de résonance de spin électronique (RSE). Dans le cas où le

défaut est occupé par deux électrons, il devient un état de charge négative noté D^- , l'énergie du niveau augmente d'une quantité U (c'est l'énergie d'Hubbard) dû à la répulsion coulombienne entre les deux électrons. Ce cas est typique pour les défauts d'énergie de corrélation positive [13].

b. Energie de corrélation négative

La technique RSE joue un rôle important dans les semiconducteurs amorphes tétraédriques pour déterminer la densité des défauts dans ces matériaux. Aucun signal RSE n'a été observé dans la plupart des chalcogènes [13], ce qui signifie que ces matériaux ne présentent pas une résonance de spin. Une première explication a été donnée par Anderson [19], l'absence du signal RSE à l'équilibre dans l'obscurité implique qu'aucun électron non apparié est présent dans ce matériau. Anderson a attribué ce fait au couplage fort électron-phonon dans les chalcogénures qui permet de diminuer l'énergie des sites occupés par deux électrons plus que les sites occupés par un électron. De plus, toute variation du nombre d'électrons occupant un site entraîne une forte distorsion du réseau flexible. Ce qui peut expliquer l'inexistence de la liaison pendante neutre D^0 dans ce type de matériau.

Strett et Mott [20] concluent qu'il n'est plus possible d'affecter une seule énergie à chaque état localisé. De ce fait, les liaisons pendantes peuvent constituer des centres de recombinaison D^0 ou bien des centres de piégeage D^+ et D^- . Ces centres de piégeage jouent le rôle des donneurs et des accepteurs.

Notons que la conversion d'un site de défaut en un autre site se fait par la capture d'un électron ou d'un trou. Le potentiel harmonique du réseau, dans le cas où la configuration de coordination est nulle, est donné par :

$$V = \frac{Cq^2}{2} \quad (I.5)$$

Où: C est une constante.

La déformation du réseau due à l'interaction électron-phonon est donnée par l'expression suivante :

$$E_p = -\lambda q(n_{\downarrow} + n_{\uparrow}) \quad (I.6)$$

Où :

λ : le couplage fort électron-phonon.

n_{\uparrow} : le nombre d'occupation du site par un électron de spin up.

n_{\downarrow} : le nombre d'occupation du site par un électron de spin down.

Et E_p est une quantité négative.

Si deux électrons occupent le même centre de défaut, l'énergie du système augmente par l'énergie positive de répulsion coulombienne U (l'énergie d'Hubbard) :

$$U = \frac{e^2}{4\pi\epsilon r} \quad (\text{I.7})$$

ϵ : la fonction diélectrique.

r : la distance entre les électrons.

Dans les systèmes U négative, l'énergie d'Hubbard est élevée et cette valeur ne peut pas être compensée par l'interaction électron-phonon dans le cas où la constante λ est très grande, comme il est montré dans la **figure I.9**. Cette figure montre l'aspect exothermique de la réaction : $2D^0 \rightarrow D^- + D^+$.

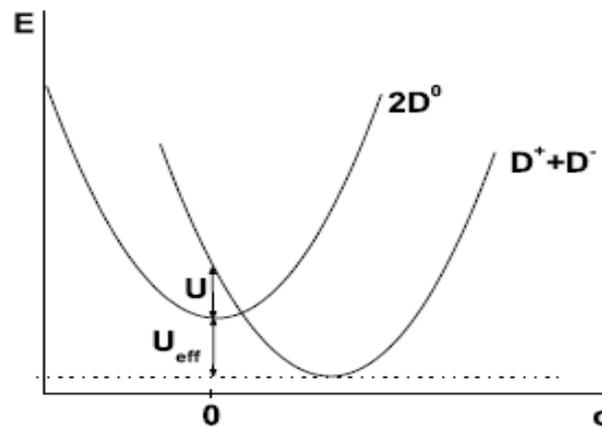


Fig. 1.9 : Diagramme de configuration de coordination D^0, D^+ et D^-

En effet, l'énergie effective d'Hubbard, mentionnée dans la **figure I.9**, est calculée par Anderson :

$$U_{eff} = U - \frac{2\lambda^2}{\hbar\omega} \quad (I.8)$$

Où ω est la fréquence du phonon.

Notons que cette énergie effective devient négative si : $U < \frac{2\lambda^2}{\hbar\omega}$. Cela est possible dans le cas où le réseau est suffisamment flexible c.-à-d. la constante λ prend des grandes valeurs.

En plus, l'effet polaronique est dû à la flexibilité du réseau dans les semiconducteurs chalcogénures.

Afin d'expliquer les défauts dans le Sélénium, Kastner, Adler et Fritzsche (KAF) [21] ont proposés un modèle détaillé concernant la configuration des liaisons dans cet élément. Ils ont montrés que l'énergie effective de corrélation est négative. De plus, ils ont utilisés la notation C_n^l pour les centres D^0, D^+ et D^- (**Figure I.10**). Il faut noter que l'indice « l » indique la charge de l'atome et « n » présente le nombre de coordination.

Sur La **figure I.10** sont rapportées les différentes configurations des liaisons possibles pour les éléments du groupe VI, comme le S, Se et le Te. Dans cette configuration, les droites présentent les orbitales liantes σ , les cercles indiquent les électrons dans les orbitales lone pair (LP), les astérisques représentent les électrons dans les orbitales antiliantes σ^* et les flèches montrent les électrons de spin up ou down. Avec l'énergie d'un LP pris égale à zéro, l'énergie d'un électron dans l'orbitales σ est $-E_b$, tandis que l'énergie de l'électron dans les orbitales σ^* est $E_b + \Delta$ où $\Delta > 0$. Dans tout les cas, si l'atome de Se capte un électron, il serait placé dans la combinaison linéaire des orbitales σ^* avec une énergie de corrélation U_{σ^*} qu'est plus inférieure que l'énergie de corrélation U_{LP} , si l'électron ajouté est placé dans l'orbitale LP. Il est supposé que la valeur de E_b est beaucoup plus grande que celle de Δ , U_{σ^*} , et U_{LP} .

Dans la notation de KAF, un atome de Se deux fois coordonné, noté C_2^0 , a une énergie $-2E_b$. L'atome trois fois coordonné C_3^0 , c'est l'état neutre, a une énergie $-2E_b + \Delta$ mais cet état n'est pas stable, et l'atome une fois coordonné possède

une énergie $-E_b$. Nous pouvons constater que la liaison pendante neutre possède une énergie importante $-E_b$ par rapport à l'état normal C_2^0 . Tandis que la configuration C_3^0 nécessite une énergie plus basse que la première. Par conséquent, la liaison pendante neutre est énergétiquement défavorable. Autrement dit, dans une situation où le désordre perturbe la liaison normale C_2^0 , la configuration C_3^0 semble être le défaut d'une configuration le plus probable. Cependant, cette configuration est instable. Un transfert de charge de C_3^0 vers un autre centre C_3^0 selon la réaction suivante : $2C_3^0 \rightarrow C_3^+ + C_3^-$, nécessite une énergie U_{σ^*} selon le schéma de la **figure I.10**. Toutefois, en brisant un des trois liaisons, C_3^- devient spontanément un centre ordinaire C_2^0 . Pendant que, en convertissant un site C_2^0 le plus proche voisin en un site C_1^- (atome une fois coordonné). La réaction $C_3^- + C_2^0 \rightarrow C_2^0 + C_1^-$ est exothermique si : $2\Delta - (U_{LP} - U_{\sigma^*}) > 0$.

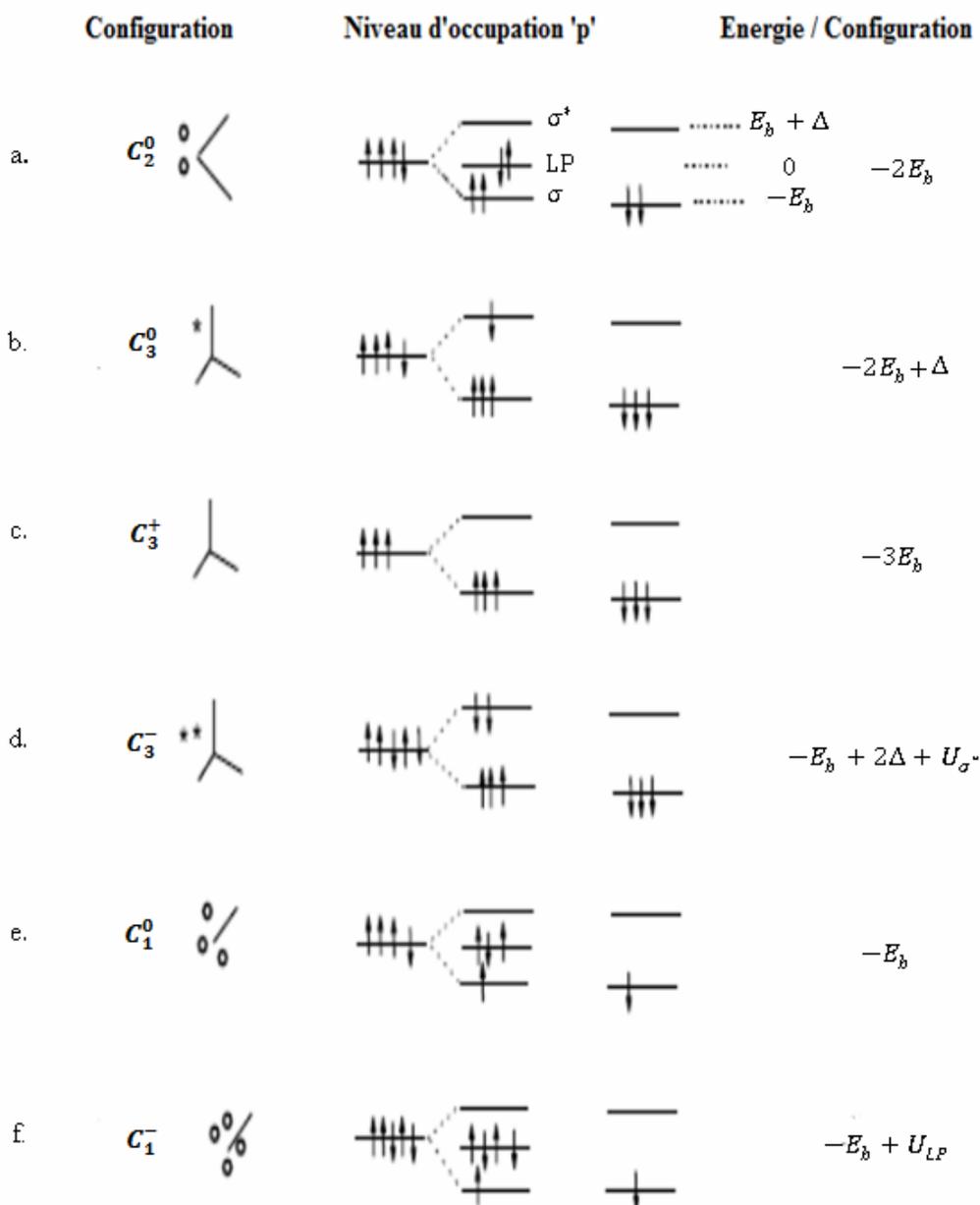


Fig. I.10 : Structure et énergie de la configuration d'élément du groupe VI

La somme des deux dernières réactions précédentes donne : $2C_3^0 \rightarrow C_3^+ + C_3^-$. Il y peut avoir un transfert de deux électrons de σ et deux électrons de σ^* vers les états LP, l'un de cet état est un centre une fois coordonné et l'autre trois fois coordonné. La formation de ce lone pair (LP) induit une diminution de l'énergie du système parce que la création des centres C_3^+ et C_3^- sont liés ; ils sont connus sous le nom : les Paires de Valence Alternatifs (en anglais Valence Alternation Pairs, VAP). La **figure I.11** présente le mécanisme de création de ces VAP.

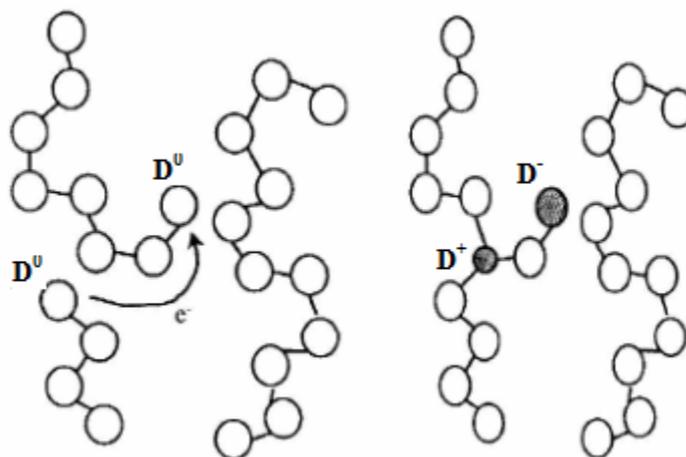


Fig. I.11 : Mécanisme de création de VAP

Il est important de remarquer que, Street et Mott utilisent la liaison pendante neutre comme précurseur. Par contre, dans le modèle de KAF, le centre ou bien le défaut trois fois coordonné est supposé comme un précurseur. Mais dans les deux cas, les centres chargés qui sont créés dans le réseau engendrent des états localisés notamment à l'intérieur de la bande interdite.

I.3.2. Niveaux énergétiques des défauts chargés

La déformation du réseau qui provoque l'énergie de corrélation effective négative conduit à caractériser les défauts chargés par différentes transitions énergétiques. Prenant en considération le fait que les phonons peuvent fournir un moment assez important pour se raccorder à la déformation du réseau.

Dans le but de comprendre les différentes transitions impliquées dans un système U -négatif. Nous présentons sur la **figure I.12** un diagramme d'énergie de défauts D^+ et D^- . Notons que les lignes V et C schématisent les bandes de valence et les bandes de conduction. Les niveaux A^+ et A^- dans la bande interdite sont occupés respectivement par les défauts D^+ et D^- à l'état fondamental et sont responsables de l'absorption optique (transition 1 et 1'). Mais à cause de la déformation polaronique du réseau, due aux contraintes dans la phase amorphe, les défauts peuvent également occuper d'autres états de configuration aux niveaux notés O^+ , O^- et T^+ et T^- où la différence en énergie ($T^- - T^+$) correspond à l'énergie de corrélation effective. Les niveaux T et O représentent les transitions thermiques et optiques des défauts, se sont des états électroniquement neutres dans la configuration q_n . Les transitions 4 et 5 sont des transitions thermiques entre la

bande de valence, la bande de conduction respectivement et le défaut D^+ , cette transition porte le défaut à la configuration $D^{(+0)}$, ce qui est de la même façon pour les transitions 4' et 5' mais cette fois c'est entre la bande de conduction, la bande de valence respectivement et le défaut D^- . Tandis que, Les transitions 2 et 2' sont associées à la photoluminescence et les transitions 3 et 3' sont dû à l'absorption photo-induit. Dans ces dernières transitions la liaison pendante neutre D^0 n'apparaît que comme un défaut chargé c.-à-d. un état excité.

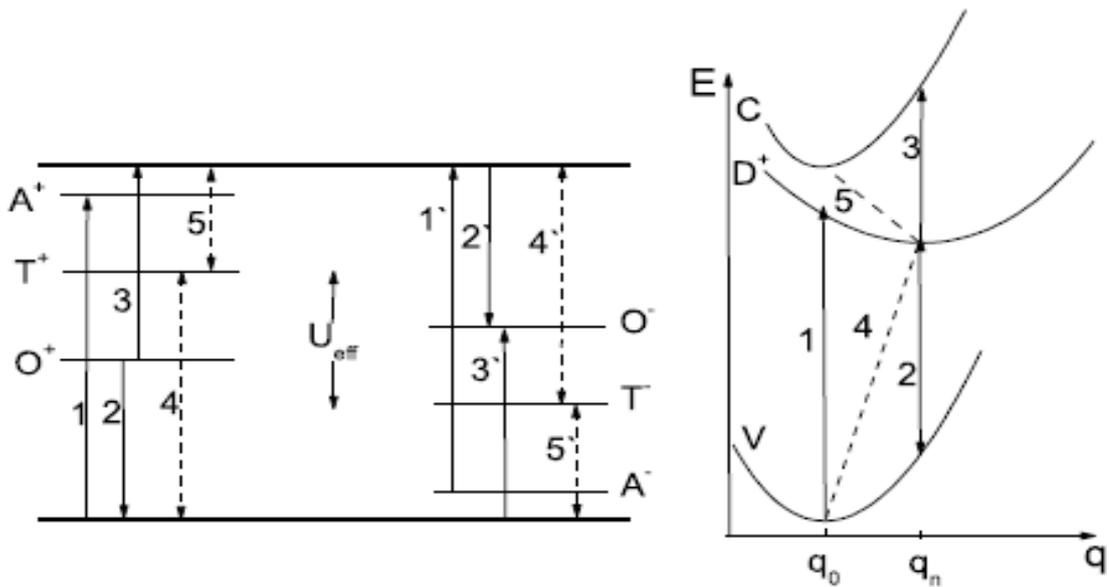


Fig. I. 12 : Diagramme d'énergie des défauts D^+ et D^- avec les différentes transitions possibles

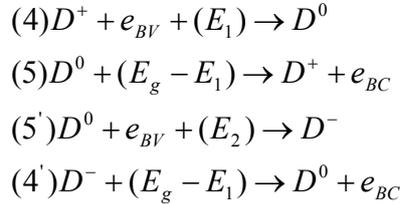
Dans le modèle de la symétrie utilisée dans [20] et [21], la différence en énergie entre $T^{+(-)}$ et $A^{+(-)}$ est $W^{+(-)}$, qu'est aussi la même entre $T^{+(-)}$ et $O^{+(-)}$. Les énergies E_1 et E_2 sont données par les équations suivantes:

$$\begin{aligned}
 D^+ + e + (E_1) &\rightarrow D^0 \\
 D^0 + e + (E_2) &\rightarrow D^- \\
 U_{eff} &= E_2 - E_1 < 0
 \end{aligned}$$

(I.9)

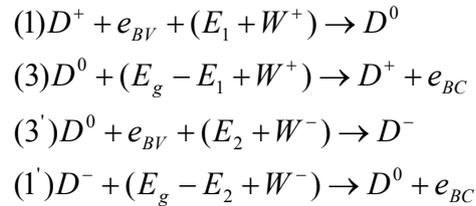
Par ailleurs, les différentes transitions énergétiques impliquées dans le modèle U-négative peuvent être résumés comme suit :

➤ Transitions thermiques



(I.10)

➤ Transitions optiques :



(I.11)

En effet, ces niveaux énergétiques dans les systèmes U-négative ont été en bon accord avec des résultats expérimentaux dans les matériaux chalcogénures comme As_2Se_3 et As_2Te_3 [22-23].

Dans [13] on peut trouver une série d'évidences expérimentales qui met le sélénium amorphe comme un système à énergie de corrélation négative. Il a été montré que le niveau énergétique T^- se situe à 0,4 eV au dessus de la bande de valence utilisant la technique TOF (time-of-flight) et l'analyse PTPA (Post-transit phtocurrent analysis). Pendant que le même niveau se situe à 0,36 eV au dessus de la bande de valence d'après la technique SSPC (Steady-state photoconductivity). D'autre part, le niveau T^+ est situé à 0,53 eV au dessous de la bande de conduction selon l'analyse PTPA. Ce dernier résultat est en bon accord avec la valeur obtenu par SSPC. De même, il a été trouvé que le niveau A^+ se situe à 1,5 eV au dessus de la bande de valence, tandis que A^- se situe à 1,75 eV au-dessus de la bande de conduction.

I.3.3. Niveau de Fermi

Comme il est déjà mentionné, dans les chalcogénures amorphes, Street et Mott [20] considèrent qu'il existe des densités élevées ($> 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) de défauts ponctuels associés à des liaisons pendantes, ce qui se traduit par la présence des nombreux états localisés dans la bande interdite. Il est à noter que ces défauts rendent le dopage difficile dans les chalcogénures amorphes. Néanmoins, il a été signalé qu'il est possible de réaliser certains selenides de germanium de type n par le dopage avec environ 10% de Bi et Pb [24-25]. Le fait que le niveau de Fermi se trouve fixe -à peu près- au milieu de la bande interdite dans les chalcogénures amorphes a été montré par Adler et Yofa [26] comme suit :

Considérant un semiconducteur avec l'énergie de valence E_V et l'énergie de conduction E_C et un défaut vide qui introduit un état localisé dans le gap avec une énergie T_0 . Ensuite, des porteurs de charge sont créés dans le système. Pour un matériau avec une énergie de corrélation positive les états doublement occupés ont des énergies plus élevées que les énergies des états mono occupés. Lorsque les électrons sont injectés dans le système, l'énergie des états non occupés devient T_0 . Par conséquent, le niveau de Fermi se déplace progressivement dans la bande autour de T_0 . Ce déplacement dû au potentiel chimique moyen dans le cas où l'électron ajouté serait localisé, comme il est illustré dans la **figure I.13.a**.

Quand le nombre des électrons par défaut $n=1$ où $n = N/N_0$, N présente le nombre total d'électrons associés aux défauts et N_0 le nombre total de défauts [26]. Ce que signifie que tous les défauts sont mono occupés, tous les autres électrons injectés devraient créer des états doublement occupés avec une énergie plus élevée $T_0 + U$. Dans cette condition, le niveau de Fermi se déplace graduellement de T_0 à $T_0 + U$, et augmente progressivement dans cette bande jusqu'à $n = 2$, comme il est indiqué dans la **figure I. 13.a**, tous les états sont alors doublement occupés.

Une différence remarquable dans les résultats, dans le cas des systèmes d'énergie de corrélation négative, les états doublement occupés ont une position énergétique la plus basse dans la bande interdite de telle sorte que les électrons, qui sont injectés dans le système, remplissent d'abord les états non occupés ce qui donne l'apparition d'un niveau mono occupé (un état inoccupé + e). Puis ce niveau mono occupé devient un état doublement occupé par la capture du prochain électron (un état doublement occupé = un état mono occupé + e). Ainsi, ce niveau se situe dans la bande d'énergie à $T_0 - U$ (**figure**

I.13.b). Le nombre des états doublement occupés est proportionnel au nombre des électrons introduits dans le système. Dans le cas où cette bande des niveaux des défauts est pleine, nous concluons que dans ce système le niveau de Fermi sera fixé au milieu entre T_0 et $T_0 - U$. Avec toute variation du nombre d'occupation (**figure 1.13.b**).

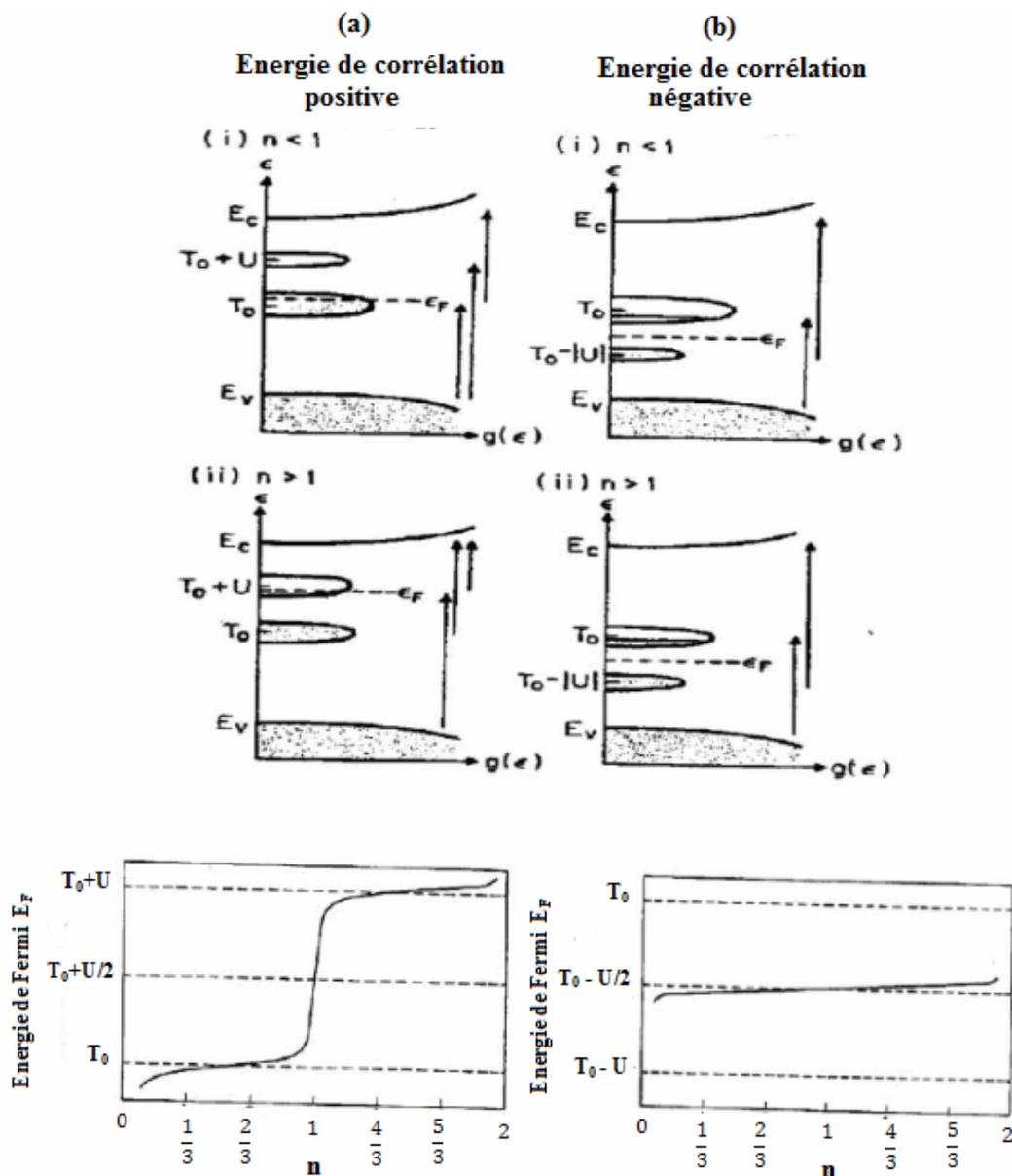


Fig. I.13 : Densité d'états d'une quasi particule pour un semiconducteur avec des états localisés dans la bande interdite relative à un seul défaut à T_0 , et l'énergie de Fermi en fonction de la densité électronique $n = N/N_0$ à basse température (définie), (a) l'énergie de corrélation positive, (b) l'énergie de corrélation négative, les transitions optiques reliant les états localisés et les états de la bande sont indiquées par des flèches [26]

I.4. Sélénium

Le sélénium possède une importance majeure dans l'industrie et en particulier dans la fabrication des dispositifs électroniques puisqu'il entre dans la fabrication des machines Xerox. Mais son importance économique a été diminuée après la découverte du Silicium et des semiconducteurs organiques. L'intérêt de cet élément provient de son abondance dans d'autres dispositifs électroniques tels que : les capteurs digitaux des rayons X, les tubes de haute sensibilité des vidéos. De plus, théoriquement le Sélénium est considéré comme un matériau prototype pour étudier les matériaux désordonnés. Donc il semble important de citer quelques caractéristiques intéressantes de ce matériau.

I.4.1. Caractéristiques structurelles

Le sélénium est connu sous cinq formes cristallines [27], les plus importantes sont la structure hexagonale et la monoclinique.

La structure hexagonale, notée Se_{γ} , est la structure la plus stable, cette structure est définie par des chaînes parallèles sous forme spirale, comme le montre la **figure I.14.a**, où chaque atome possède deux voisins proches d'une même chaîne situés à une distance comprise entre $2,30 \text{ \AA}$ et $2,37 \text{ \AA}$ et les quatre voisins des autres chaînes situés à une distance entre $3,42 \text{ \AA}$ et $3,48 \text{ \AA}$. L'interaction entre ces chaînes est de type Van der Waals, dans laquelle la liaison entre les atomes dans la même chaîne est covalente. En outre la maille élémentaire dans cette structure est formée de trois atomes dont les paramètres du réseau, à 18° C , sont : $a = 4,3544 \text{ \AA}$; $c = 4,9496 \text{ \AA}$; $c/a = 1,1367 \text{ \AA}$ [27] et l'angle de liaison est de l'ordre de $(103,7 \pm 0,2)^{\circ}$.

La structure monoclinique du sélénium se présente sous deux phases α et β . Le Se_{α} se compose de 8 atomes qui forment des anneaux non planes, comme le montre la **figure I.14.b**, les atomes du sélénium sont situés au sommet de deux carrés superposés décalés l'un par rapport à l'autre du quart de la diagonale principale, de plus l'un de ces deux carrés tourne de 45° et déplacés le long de la normale au plan. Les paramètres de la maille élémentaire sont : $a = 9,054 \text{ \AA}$; $b = 9,083 \text{ \AA}$; $c = 11,601 \text{ \AA}$ et $\beta = 90,054^{\circ}$. Ainsi, l'angle dièdre du sélénium dans le même anneau est $(105,7 \pm 1,6)^{\circ}$, et elle vaut $(101,3 \pm 3,2)^{\circ}$ dans la phase γ . Ces valeurs sont approximatives [27]. Il est intéressant de noter que la différence entre la phase Se_{α} et Se_{β} est dû au mode de remplissage des anneaux.

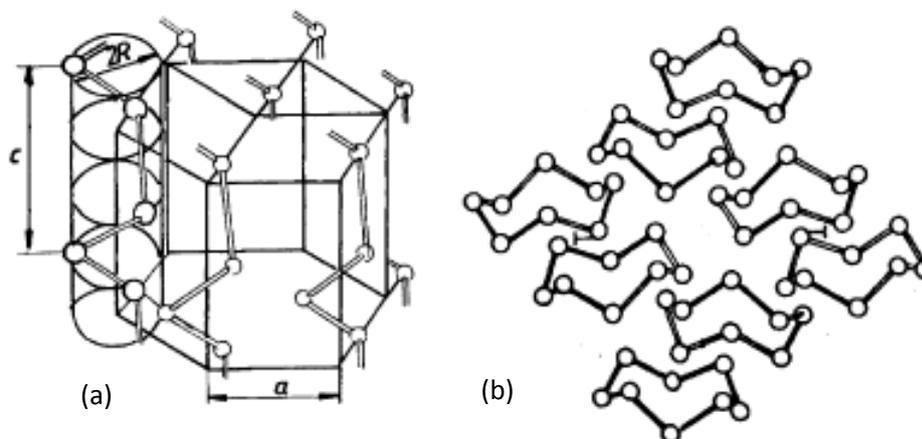


Fig. I.14 : (a) Structure hexagonale et (b) monoclinique du a-Se [27]

Par ailleurs, la microstructure du a-Se n'est pas bien définie, en supposant que le Sélénium amorphe est constitué d'un mélange d'anneaux et de chaînes avec un rapport non déterminé [28-29], ces anneaux ayant 6 ou 8 atomes.

Utilisant la spectroscopie infrarouge, Lucovsky [30] a démontré que le Sélénium amorphe se compose des unités reliées des segments des chaînes avec des fragments d'anneaux. Les segments sont caractérisés par des angles dièdres successifs de même signe (positif ou négatif), tandis que les fragments sont caractérisés par des angles dièdres alternatifs. **La figure I. 15** illustre une représentation schématique de cette structure.

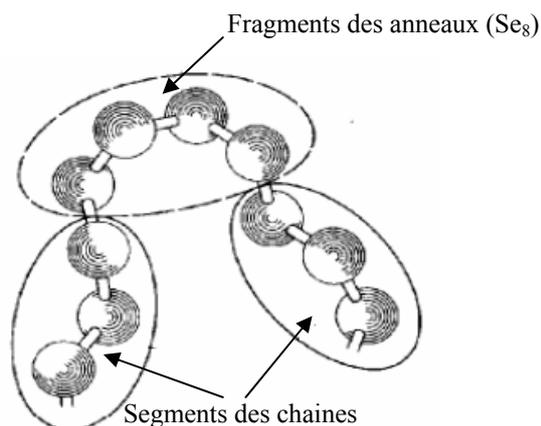


Fig. I.15 : Représentation schématique de la structure du a-Se [30]

Il est important de signaler ici que la température de transition vitreuse du a-Se est juste au-dessus de 40° C. De plus, la cristallisation de ces matériaux a été observée à la température ambiante [27].

I.4.2. Propriétés optiques

Les propriétés optiques d'un matériau recouvrent principalement son indice de réfraction et son coefficient d'absorption. Ces propriétés sont primordiales pour les composants optoélectroniques puisqu'elles régissent le déplacement de la lumière dans le composant. De plus ces propriétés sont aussi très intéressante pour déterminer d'autres paramètres optiques comme le gap optique et l'énergie de désordre (l'énergie d'Urbach E_U) c.-à-d. la variation exponentielle du coefficient d'absorption.

Cependant, Le Sélénium amorphe possède un gap optique égal à ~ 2 eV [31-32]. La mesure des variations du coefficient d'absorption dans une région de faible absorption, et à température ambiante, permet d'extraire le paramètre E_U lié aux largeurs de la queue des bandes de valence et de conduction, est d'environ 60 meV [32]. Nous allons voir, dans le quatrième chapitre de cette thèse, une étude détaillée pour dégager les différents paramètres optiques du a-Se.

De plus, Le Sélénium amorphe est le matériau le plus étudié par rapport aux autres chalcogénures. En effet, l'absorption optique de ce matériau à haute énergie de photons montre un comportement linéaire [33]. Toutefois, les calculs des transitions optiques dans les chalcogénures, basés sur un élément de matrice dipolaire constant à la place de

l'élément de matrice du moment constant [34], ont montré que l'absorption optique dans le sélénium amorphe, à haute énergie de photons, suit une loi de puissance $(\alpha E)^{1/2} = E - E_g$ comme les autres chalcogénures.

Selon les travaux de L. Tichy et al. [32], le gap optique du a-Se dépend fortement de la température, il est de l'ordre de 1,95 eV à température ambiante, et plus de 2,1 eV à la température de l'azote liquide.

I.4.3. Effets photoinduits

Sous irradiation, pour des énergies proches ou supérieures à leur énergie du gap optique, l'ensemble de propriétés physiques telles que les propriétés structurales et optiques des chalcogénures change [35-37]. Cela passe de l'effet photodarkening (l'augmentation de l'absorption), au photobleaching (effet inverse), à la photoexpansion, la photocontraction, la photocristallisation, la photoamorphisation...etc. Ces effets, couplant des modifications électroniques à des modifications structurales, sont encore très mal compris et très mal maîtrisés. Néanmoins, ils sont déjà exploités pour leur application en optoélectronique. Toutes les possibilités d'application des effets photoinduits justifient d'autant plus que l'on comprenne leurs origines.

Il a été observé que le Sélénium amorphe, illuminé par une lumière visible à température ambiante, subit des changements photoinduits dans la structure de défaut, précisément ces changements consistent des déplacements des défauts vers les énergies profonds et une possibilité d'augmenter leur densité [38]. Plus récemment, Reznik [39] a montré que cet effet est un comportement réversible et irréversible dans des couches minces du a-Se évaporées. Par ailleurs, il faut noter que les changements photoinduits ne sont pas observés à température d'environ 35°C [13].

Cependant, il existe plusieurs modèles qui tentent d'expliquer les effets photoinduits dans les chalcogénures. Il a été montré que l'effet photodarkening [40] dans le Sélénium amorphe est dû à la formation des états de défauts intrinsèques provenant de la distorsion d'angle dièdre, modèle introduit par Wong et al [41]. Le même modèle a été utilisé par Koughia et al. [42], afin d'interpréter l'observation d'un niveau de défaut peu profond dans le Sélénium amorphe.

D'autre part, les effets photoinduits ont été expliqués par Benkhedir [13], il a montré que le nombre des paires électron-trou, créés par un photocourant, est dépendant de

l'énergie du photon et du champ électrique appliqué. Ceci est dû à l'effet des transitions optiques. On conclut que l'amélioration des propriétés physiques des chalcogénures demande, de ce fait, une bonne compréhension des états de défauts. Car ces défauts ont une grande influence sur le transport électronique dans ces matériaux. L'étude des effets photoinduits dans le Sélénium amorphe sera l'objectif visé dans le quatrième chapitre de ce manuscrit.

I.4.4. Propriétés électroniques

Comme c'est le cas pour d'autres chalcogénures, les trous sont les porteurs de charge les plus mobiles dans le sélénium amorphe [43- 44], leur mobilité est d'environ trente fois de celle des électrons. Il a été noté qu'à basse température, la mobilité des trous est dépendante du champ électrique appliqué, par contre la mobilité des électrons est indépendante du champ électrique appliqué [43].

Il est bien connu que la densité d'état joue un rôle prépondérant pour expliquer les propriétés électroniques dans les matériaux amorphes. Abkowitz [45] a proposé un modèle électronique du a-Se (**figure I.16**), mais ce modèle ne rend pas compte des corrélations entre les calculs théoriques et les données expérimentales. Un autre modèle des centres de défauts chargés négativement a été présenté pour le sélénium amorphe. Toutefois, ce modèle ne peut pas fournir des renseignements expérimentaux sur les niveaux énergétiques de défauts dans la bande interdite du a-Se. Alors que ce modèle est applicable dans les chalcogénures, prenant par exemple le As_2Se_3 [22- 23], les centres de défauts chargés négativement sont bien confirmés, mais la configuration atomique réelle des défauts chargés n'est pas définie [46].

Récemment (2006), une allure de la densité des états localisés dans la bande interdite du a-Se a été proposée sur la base des mesures expérimentales. En utilisant la technique de la photoconductivité transitoire et stationnaire, comme le montre la **figure I.17**. Il est clair d'après cette figure que la densité des états proposée par Benkheldir présente deux gaussiennes dans la bande interdite de ce matériau, les gaussiennes présentent les deux niveaux énergétiques de défauts qui sont liés à l'angle dièdre et les défauts chargés (D^+ , D^-) [13].

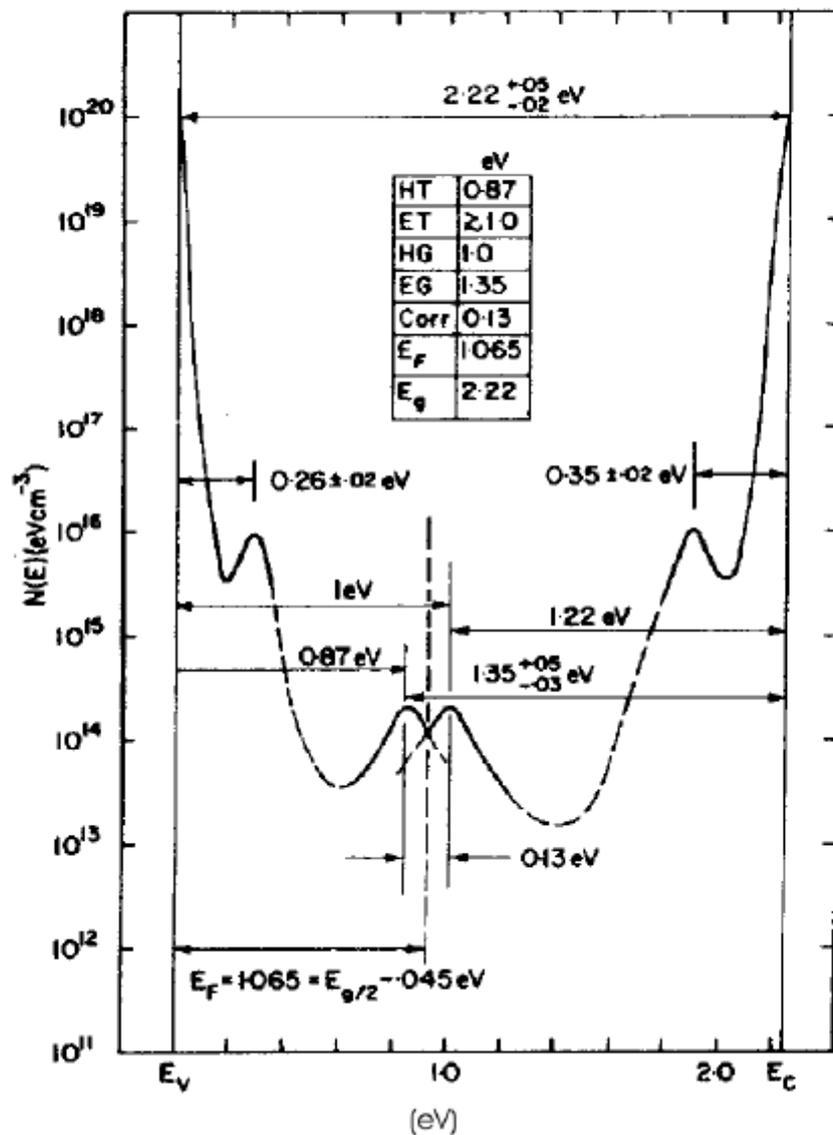


Fig. I.16 : Diagramme de la densité d'états du a-Se proposé par M. Abkowitz [45]

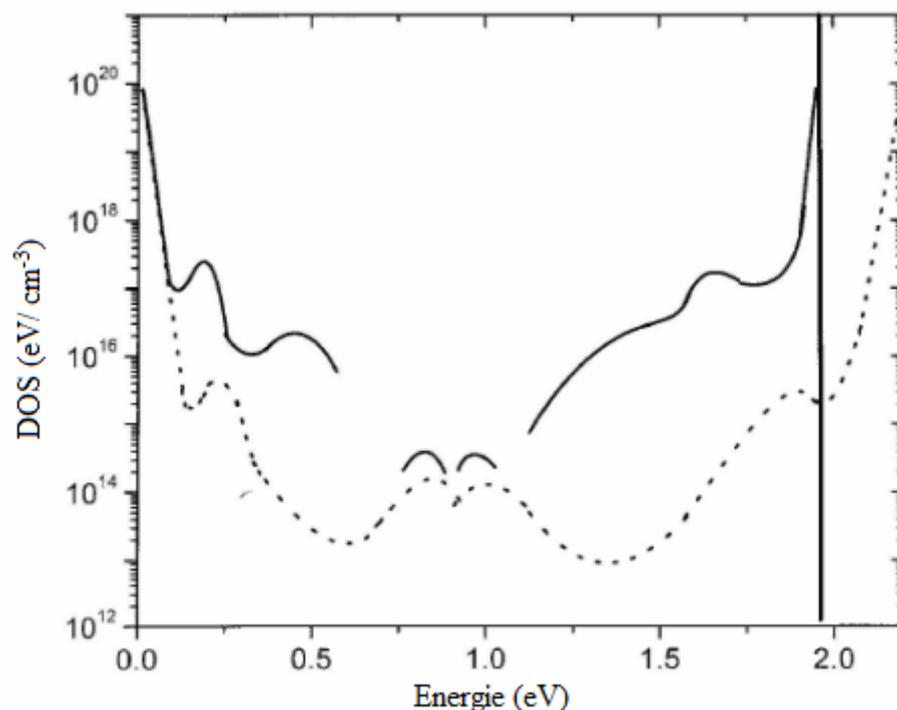


Fig. I. 17 : Densité d'états proposée par Benkhedir (ligne continue) comparés à celle obtenue par Abkowitz (ligne discontinue) [13]

Les travaux d'Elliot [18] indiquent que plusieurs paramètres permettent au sélénium amorphe de devenir un matériau différent par rapport aux chalcogénures, l'un de ces paramètres c'est la constante diélectrique qui est approximativement la moitié de la valeur des autres chalcogénures. Par conséquent, l'énergie de répulsion entre deux électrons dans le même site de défaut est élevée et sa compensation est moins probable, c.-à-d. théoriquement, l'occupation double est moins probable.

De plus, l'absence du signal RSE pourrait alors être interprétée à travers la sensibilité du a-Se à des additifs néfastes ; tel que le chlore ou l'oxygène qui pourrait compenser les défauts dans ce matériau [18].

Des études, plus récentes ont été réalisées sur des films du a-Se par TPC et TOF, ont montré une corrélation infime entre l'addition de l'arsenic et du chlore et les positions énergétiques des défauts dans la bande interdite du a-Se [47- 48], c'est l'objectif du troisième chapitre de cette thèse.

I.5. Conclusion

Dans ce chapitre ont été passées en revue les propriétés des semiconducteurs amorphes dans le cadre plus globale des particularités des matériaux désordonnés par rapport aux matériaux cristallins, ainsi que les notions de bases auxquelles fait appel ce travail de thèse. Nous avons également présenté les différentes propriétés structurales, électroniques et optiques du a-Se, matériau objet de cette étude.

Notons pour conclure que les semiconducteurs amorphes ont des propriétés très intéressantes, en particulier le sélénium amorphe qu'il est un bon photoconducteur et photosensible, il trouve des applications dans d'innombrable domaines. Son importance ne cesse de croître rivalisant ainsi avec les matériaux en course pour l'amélioration des nouvelles technologies. Il constitue donc un matériau clé pour le développement technologique.

II.1. Introduction

Ce chapitre présente la partie expérimentale de notre travail. Nous allons présenter succinctement la technique d'évaporation thermique sous vide qui a servi pour la préparation des échantillons du a-Se en couches minces. Nous évoquons les différentes techniques de caractérisations utilisées. Des définitions théoriques auxquelles fait appel le travail expérimental sont mentionnées aussi.

II.2. Elaboration des couches minces du a-Se par évaporation thermique

L'évaporation thermique sous vide consiste en un dépôt du matériau à déposer (le Sélénium) par chauffage sous vide (de 10^{-4} à 10^{-6} Torr dans ce travail). Les atomes de la phase vapeur vont se condenser sur le substrat placé au dessus de la source d'évaporation à une distance bien déterminée (**figure II.1**). Elle se fait sous vide secondaire pour réduire la contamination et pour augmenter le parcours libre moyen des particules.

Le montage expérimental de l'évaporation thermique sous vide utilisé dans cette thèse est présenté sur la **figure II.2**. L'avantage de l'évaporation thermique réside dans sa simplicité de mise en œuvre et les vitesses relativement grandes de dépôt.

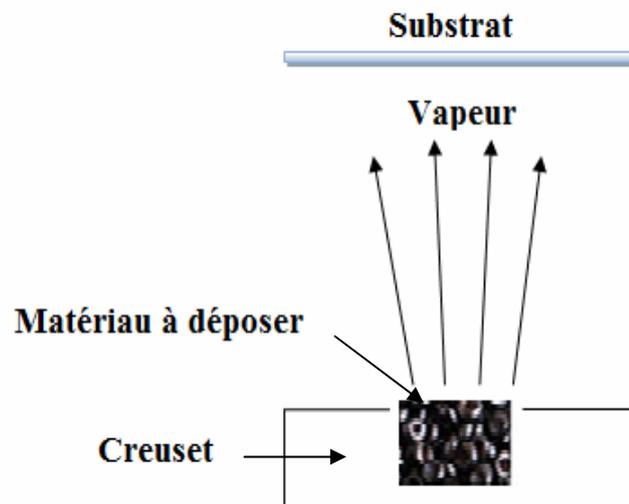


Fig. II.1 : Principe de l'évaporation thermique



Fig. II. 2 : Montage expérimental de la technique d'évaporation thermique sous vide, laboratoire des couches minces et interfaces de l'université des frères Mantouri, Constantine

La procédure de dépôt des couches minces commence par le nettoyage des substrats. En effet, la qualité des couches minces déposées, notamment leur adhérence au substrat, dépend étroitement de la propreté de ce dernier. Dans notre travail, des granules du sélénium, ou du sélénium dopé avec l'arsenic de pureté 99,999 % (**figure II. 3**), ont été évaporé sur un substrat du verre (corning 7059) de qualité optique et préalablement nettoyé. Le nettoyage consiste en; une suite de bain de solvants sous ultrasons pendant 15 minutes. Tout d'abord l'acétone puis l'éthanol permettent d'éliminer la contamination (graisses, empreintes digitales, résidus d'adhésif, ...), puis l'eau distillée pour éliminer les traces des solvants.



Fig. II. 3 : Granules du Sélénium

II.3. Techniques de caractérisation utilisées

Au cours de notre étude nous avons utilisé deux techniques de caractérisation :

- ✓ La photoconductivité transitoire des couches minces du a-Se, pour explorer les propriétés électroniques, afin d'expliquer l'influence de l'addition de l'arsenic sur ces propriétés.
- ✓ La spectroscopie de transmission UV-Visible pour étudier l'effet de la lumière sur les propriétés optiques du a-Se pur.

II.3.1 la photoconductivité

La technique photoconductivité (PC) est depuis longtemps utilisée pour l'étude des matériaux semiconducteurs amorphes (détermination des niveaux électroniques, des niveaux de pièges, de la mobilité des porteurs de charge des électrons ou des trous). Elle permet d'obtenir des renseignements précis sur les états localisés (les défauts) dans la bande interdite d'un semiconducteur amorphe. De plus, elle implique 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.

a. 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 II. 4**.

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 a-Se dopé avec l'arsenic en fonction de la température et le champ électrique appliqué pour étudier l'influence de l'arsenic sur les propriétés électroniques du a-Se. Les résultats seront présentés dans le troisième chapitre de ce manuscrit.

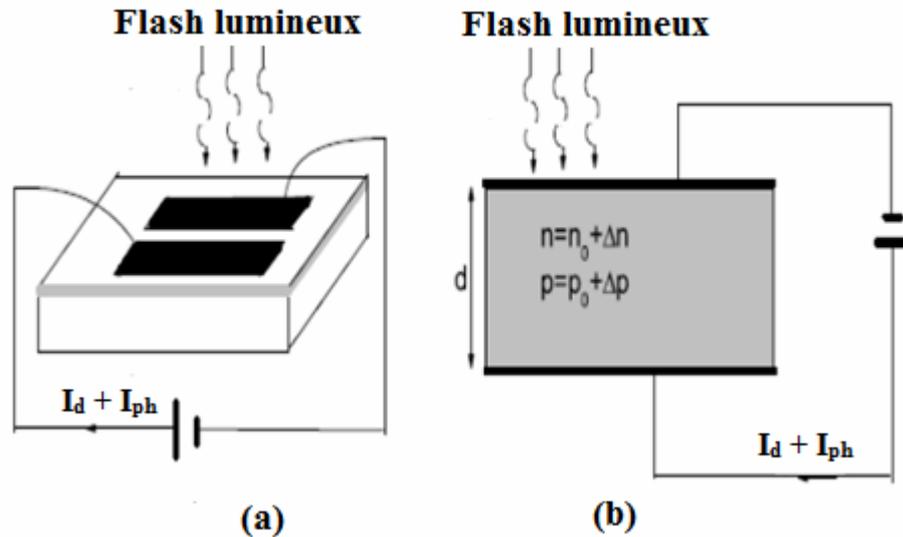


Fig. II.4 : Représentation schématique de la photoconductivité transitoire, (a) configuration coplanaire et (b) configuration sandwich [13]

b. La photoconductivité transitoire (TPC)

La **figure II. 5** illustre le dispositif expérimental permettant de décrire le principe de la photoconductivité transitoire (TPC de l'anglais Transient PhotoConductivity). 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'éclairement ces photoporteurs 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 photoporteurs générés à travers les états de queues des bandes qui s'explique par une diminution de la photoconductivité appelée photoconductivité transitoire.

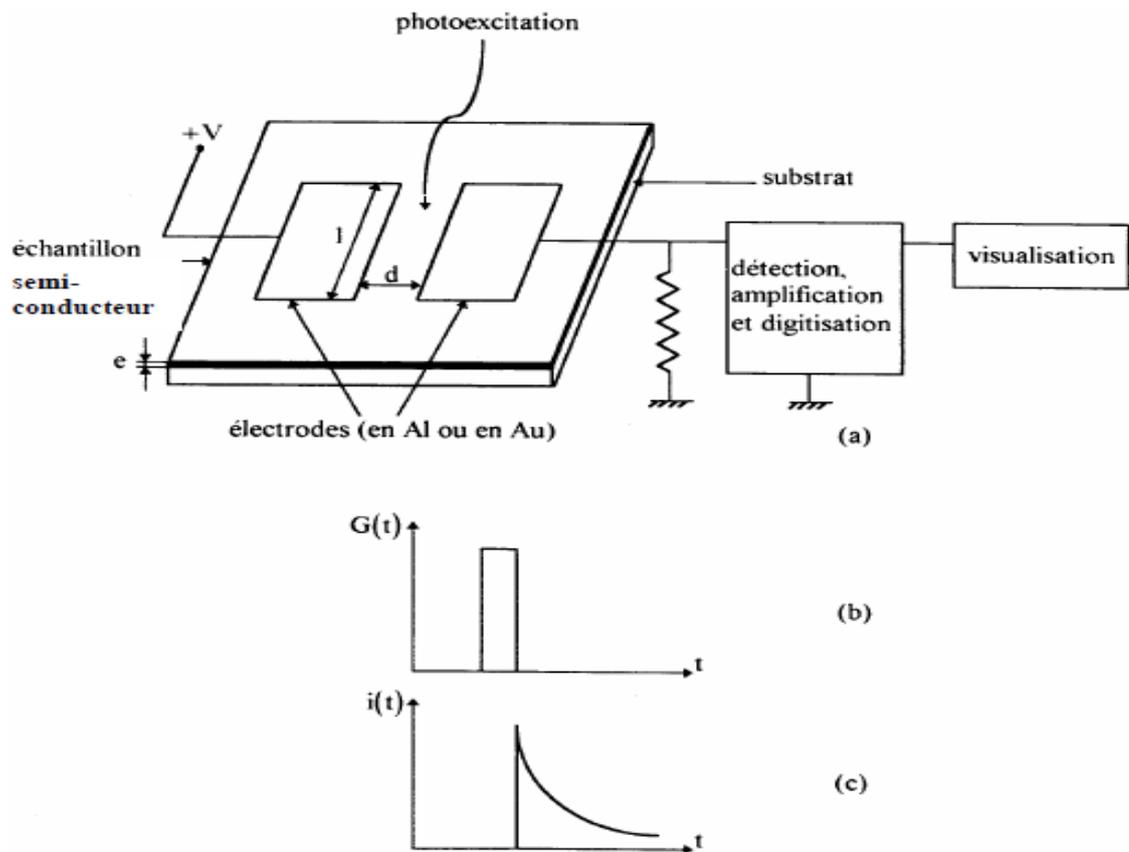


Fig. II. 5 : Principe de la photoconductivité transitoire (TPC) [49]

II.3.2. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV Visible est une technique analytique quantitative et non destructive qui consiste à mesurer les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption. Elle permet de travailler sur des faibles quantités de matière.

Le principe de cette méthode repose sur l'interaction des radiations lumineuses et de l'échantillon à analyser dans le domaine s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge, domaine d'UV- Visible. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. L'absorption d'énergie lumineuse par une substance dans le domaine de l'ultraviolet et du visible provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible de 350 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 350 nm [50].

Les spectres de transmission de nos couches minces obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur UV- Vis de type SHIMADZU (UV3101 PC) à double faisceau qui permet de soustraire l'influence du substrat (le verre) et d'acquérir le spectre de transmittance de la couche étudiée (a-Se pur), Ce spectrophotomètre est piloté par un ordinateur et sa gamme de travail varie entre 190- 3200 nm. Le traitement des spectres s'effectue à l'aide du logiciel UVPC (**figure II. 6**). Les mesures ont été faites au laboratoire des couches minces et interfaces (LCMI) à l'université des Frères Mantouri, Constantine.

En exploitant ces spectres, il est possible d'estimer l'épaisseur des couches minces, et de déterminer ses caractéristiques optiques comme; le coefficient optique, la largeur de la bande interdite (gap optique), l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction.



Fig. II. 6 : Photographie du spectrophotomètre UV- Visible (UV 3101 PC Shimadzu), Laboratoire des Couches Minces et Interfaces, Université des frères Mantouri, Constantine

II.4. Concept général

Lorsqu'un semiconducteur est soumis à une radiation lumineuse, des porteurs de charge libres sont créés, la concentration totale des électrons libres n (des trous p) est donnée par :

$$\begin{aligned} n &= n_0 + \Delta n \\ p &= p_0 + \Delta p \end{aligned} \quad (\text{II.1})$$

Où :

n_0 : la concentration des électrons (p_0 : la concentration des trous) à l'équilibre thermodynamique.

Δn et Δp : les concentrations des photoporteurs (électrons et trous).

Alors, des porteurs de charge (paires électron- trou) sont créés et la conduction croit par rapport à celle de l'obscurité. Cette croissance de la conductivité, due à l'éclairage constitue le phénomène de photoconductivité, est donnée par:

$$\Delta\sigma = e(\mu_n \Delta n + \mu_p \Delta p) \quad (\text{II.2})$$

Où :

μ_n et μ_p sont la mobilité des électrons et des trous

e est la charge de l'électron

Le taux de génération G est défini comme étant le nombre, par unité de volume et par seconde, des électrons et des trous libres générés par le photon absorbé, il a été donné par Mott et Davis [51] :

$$G = \eta \left\{ \frac{I_0 (1 - R) (1 - \exp(-\alpha d))}{d} \right\} \quad (\text{II.3})$$

Où l'expression entre parenthèse est le nombre de photon absorbé par seconde dans un échantillon d'épaisseur d dans la direction de la radiation incidente, I_0 étant la densité du flux incident, η est l'efficacité quantique de la photogénération, (c.-à-d. le nombre de porteurs de charge libres créés par le photon absorbé). R le facteur de réflexion et α le coefficient d'absorption. De plus, plusieurs modèles ont été proposés pour étudier

l'influence de la température et de la longueur d'onde sur l'efficacité quantique, dans cette optique, Mott et Davis [51] ont discuté ces modèles en détails. Ils ont constaté qu'à l'état stationnaire, la densité des électrons libres n est constante, c'est-à-dire que le taux de génération est égal au taux de recombinaison.

Donc, la création des porteurs de charge libres provoquée par un flux de photons va entraîner une variation de la conductivité électrique. Tous ces porteurs de charge réagissent avec les centres de piégeage ou de recombinaison, la **figure II.7** illustre les différents déplacements possibles des porteurs de charge (porteurs photogénérés) à la présence d'un champ électrique. D'après cette figure, la transition (a) correspond au passage d'un électron de la bande de valence BV vers la bande de conduction BC. Dans le gap, la transition (b) correspond à l'excitation d'un électron d'un état localisé profond (défaut profond) vers BC, ou bien à l'excitation d'un électron de BV vers un état localisé profond, c'est la transition (c). Un électron libre peut être capturé par un état localisé profond de la queue de BC comme le montre la transition (d), ou un trou libre peut être capturé par un état localisé profond de la queue de BV (la transition (e)). Un électron libre capturé par un état localisé peu profond (éloigné des bords de bandes) de BC peut être réémis vers BC et de même pour un trou libre et BV (la transition (f)).

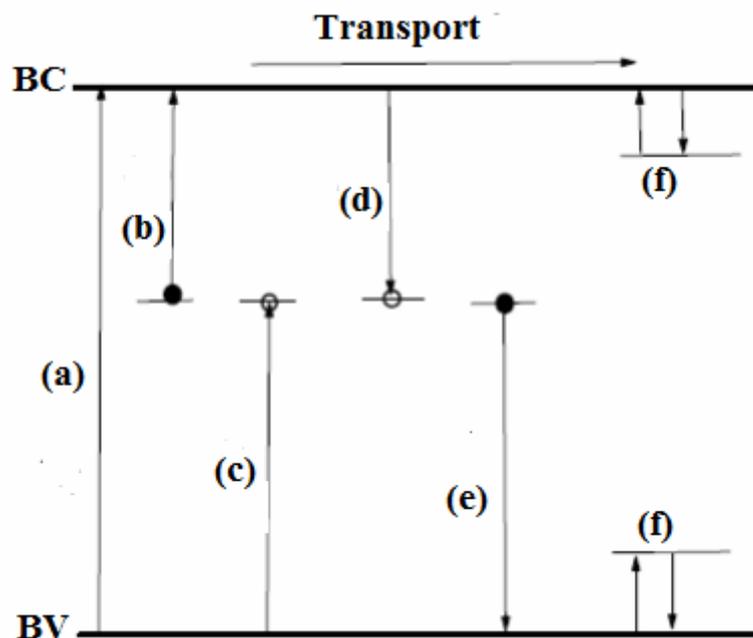


Fig. II.7 : Les principales transitions électroniques possibles dans les matériaux amorphes, (a) absorption directe, (b) et (c) absorption à travers les états localisés, (d) et (e) capture et recombinaison, (f) piégeage et émission

Comme il est déjà mentionné dans le paragraphe précédent, un électron libre de BC (ou un trou de BV) peut être capturé par un état localisé profond du gap. Ce processus de capture est décrit comme suit : si n est la concentration des électrons libres dans BC et N la densité des défauts, le taux de capture est défini par :

$$C_r = \beta n N \quad (\text{II. 4})$$

Où le coefficient de capture β est souvent exprimé comme étant le produit de la section efficace de capture S et de la vitesse thermique moyenne du porteur de charge libre v :

$$\beta = vS \quad (\text{II. 5})$$

En générale, la recombinaison peut se produire à travers les trois procédés suivants :

- Recombinaison directe d'un électron libre avec un trou libre.
- Capture d'un électron par un centre dans lequel un trou est localisé.
- Capture d'un trou par un centre dans lequel il y a un électron lié.

Une fois l'électron est capturé par un état localisé, nous distinguons deux possibilités:

- L'électron se recombine avec un trou qu'est capturé par le même défaut. Un trou capturé peut se recombiner avec un électron de la même manière. Dans ce cas, le défaut est appelé un centre de recombinaison, cette dernière est une recombinaison indirecte, contrairement à la recombinaison directe ou l'électron saute directement de BC vers BV.
- L'électron de BC peut être ré-excité thermiquement vers BC avant que la recombinaison ne se produise, pour participer à nouveau dans le transport électronique et dans ce cas le défaut se réfère à un piège, et la capture et l'émission seront donc des processus de piégeage et d'émission. Notons que le phénomène de piégeage joue un rôle important dans le transport électronique des semiconducteurs amorphes.

Le principe c'est que le niveau de défaut doit être considéré comme un centre de piégeage ou bien un centre de recombinaison, ces centres dépendent de la probabilité pour que les porteurs de charge (électrons) à injecter thermiquement à la bande de conduction ou de se recombiner avec les porteurs de charge opposés (trous). Dans le cas où la probabilité de la recombinaison est plus grande que la probabilité de l'émission, le défaut devient un centre de recombinaison. De plus, un centre agit comme un piège sous des conditions spécifiques, et comme un centre de recombinaison sous d'autres conditions. La délimitation entre ces deux centres est définie par les quasi-niveaux de Fermi, ces niveaux permettent d'écrire les densités des porteurs hors équilibre avec le formalisme utilisé à l'équilibre thermodynamique.

II.4.1. Durée de vie

La durée de vie d'un porteur de charge τ , c'est-à-dire le temps moyen durant lequel le porteur de charge est libre avant qu'il ne se recombinent, est donnée par :

$$\tau = \frac{1}{\beta N} \quad (\text{II. 6})$$

En combinant avec l'équation (II. 4), on trouve que:

$$C_r = \frac{n}{\tau} \quad (\text{II. 7})$$

En remarque, que le taux de capture C_r devient le taux de recombinaison. Dans le régime stationnaire où la densité des électrons libres n est constante, ce qui implique que le taux de génération est le taux de recombinaison dans le cas où [52]:

$$n = G\tau \quad (\text{II. 8})$$

La probabilité d'occupation $f(E)$ d'un niveau d'énergie E Dans un semiconducteur, à l'équilibre thermodynamique, est donnée par la distribution de Fermi-Dirac :

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_{F_0}}{kT}\right)} \quad (\text{II- 9})$$

Où E_{F_0} est le niveau de Fermi à l'équilibre thermodynamique, k est la constante de Boltzmann et T la température. Notons qu'à l'équilibre thermodynamique tous les niveaux situés au-dessus de E_{F_0} sont plus susceptibles d'être vides qu'occupés et tous les niveaux situés au-dessous de E_{F_0} plus susceptibles d'être occupés que vides.

Les densités n_0 et p_0 des électrons libres et trous libres s'écrit, à l'équilibre thermodynamique, comme suit:

$$n_0 = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_{F_0}}{kT}\right) \quad (\text{II. 10})$$

$$p_0 = N_V \exp\left(-\frac{E_{F_0} - E_V}{kT}\right) \quad (\text{II. 11})$$

Où N_V et N_C représentent la densité effective des états dans la bande de valence et la bande de conduction respectivement.

Cependant, il existe de très nombreux cas où les densités de population sont données par des processus hors équilibre. Sous illumination, les populations des électrons et des trous ne sont plus en équilibre thermodynamique, nous pouvons considérer que l'illumination est un processus externe qui génère des porteurs de charge libres (électrons et trous). Certains électrons occupent les pièges qui sont situés au-dessus du niveau de Fermi E_{F_0} , d'autre part des états vides sont créés au-dessous de E_{F_0} , comme l'illustre **la figure II.8**, la probabilité d'occupation est décrite par le quasi niveau de Fermi, la concentration des porteurs libres (les électrons et les trous) dans BC et BV respectivement est donnée par :

$$n = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_{F_n}}{kT}\right) \quad (\text{II. 12})$$

$$p = N_v \exp\left(-\frac{E_{Fp} - E_v}{kT}\right) \quad (\text{II. 13})$$

Il est à noter qu'à l'équilibre thermique les quasi-niveaux de Fermi sont confondus avec E_{F_0} . De plus, la fonction d'occupation, concernant E_{Fn} et E_{Fp} , a exactement la même dépendance fonctionnelle énergétique que la fonction d'occupation de Fermi-Dirac $f(E)$ là en ce qui concerne E_{F_0} .

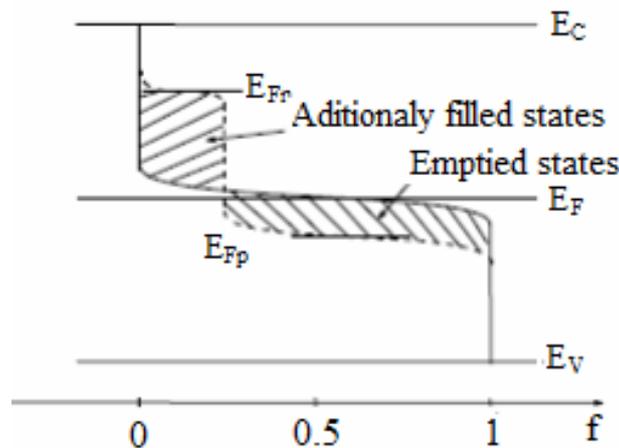


Fig. II. 8 : Fonction d'occupation avant et après illumination [13]

Les états situés entre les deux niveaux d'énergie de démarcation sont considérés comme des centres de recombinaison. Lorsque la concentration des porteurs de charge n et p augmente, les deux niveaux d'énergie de démarcation se séparent encore, il en résulte un accroissement de la recombinaison des porteurs. Les positions des énergies de démarcation des électrons et des trous sont légèrement différentes de quasi-niveaux de Fermi des électrons et des trous, respectivement.

II.4.2. Modèle de piégeage multiple

Les états des queues de bandes dans les matériaux amorphes ont un rôle fondamental dans le transport électronique. La photoconductivité transitoire repose sur deux mécanismes de transport dans les matériaux amorphes : le processus de piégeage multiple (multiple trapping) des porteurs de charge libres à travers les états étendus et le processus de saut (hopping) des porteurs de charge à travers les états localisés des queues de bandes. Dans le premier processus, le transport électronique peut être décrit par le modèle de piégeage, ou le cycle de piégeage, émission, ré-piégeage, ré-émission,...etc. se

produit pendant le transport d'un porteur de charge en excès est appelé piégeage multiple. La **figure II. 9** illustre le processus de piégeage multiple pour un porteur de charge en excès, où le porteur est capturé et émis plusieurs fois par les états localisés dans la bande interdite du semiconducteur (les centres de piégeage) avant qu'il ne se recombine à la fin.

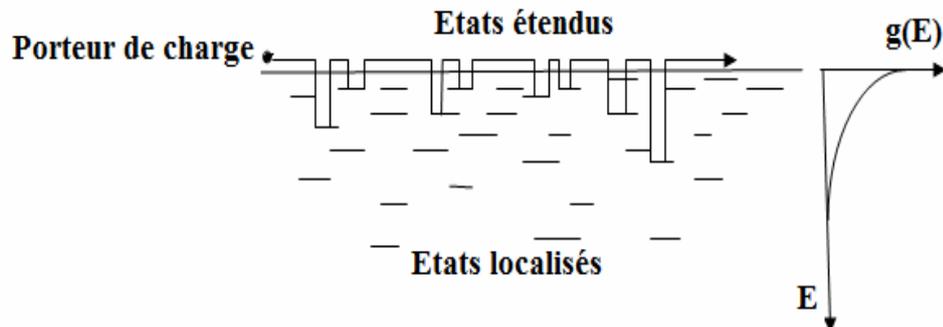


Fig. II. 9: Processus du piégeage multiple pour un porteur de charge en excès.

Le temps écoulé par chaque porteur de charge dans un piège dépend de la position énergétique de ce piège selon l'équation suivante :

$$t = \nu^{-1} \exp\left(\frac{E_t}{kT}\right) \quad (\text{II. 14})$$

Où le pré-facteur ν est la fréquence de tentative d'échappement « attempt-to-escape ». De plus, ce mécanisme de transport est dominant dans les semiconducteurs amorphes à des températures relativement élevées (supérieure à 150 K) contrairement à basse température où d'autres mécanismes de transport sont applicables comme le transport de saut.

Cette fréquence est corrélée à l'énergie d'activation E_A suivant la règle de Meyer-Nedel [53] :

$$\nu = \nu_0 \exp\left(\frac{E_A}{kT_{MN}}\right) \quad (\text{II.15})$$

Où les valeurs de ν_0 dans la littérature sont de l'ordre de 10^9s^{-1} pour les électrons et 10^{10}s^{-1} pour les trous [54]. La fréquence de tentative d'échappement peut varier et dépend de l'énergie de piégeage, ces valeurs sont comprises entre 10^{10}s^{-1} et 10^{12}s^{-1} [55].

Le modèle de piégeage multiple est basé sur les équations suivantes :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial f_n}{\partial x} = G(x,t) + \sum_{i=1}^M r_i n_i - n \sum_{i=1}^M \omega_i \quad (\text{II. 16})$$

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = n \omega_i - r_i n_i \quad (\text{II. 17})$$

Où :

n est la densité des porteurs de charge libres, n_i présente la densité des porteurs de charge piégés au niveau d'énergie E_i , r_i est le taux de libération des pièges situés à E_i , ω_i est le taux de capture (probabilité par unité de temps) dans des pièges à E_i , $G(x,t)$ présente le taux de génération des porteurs de charge en excès et f_n est le flux des porteurs libres.

Notons que dans les semiconducteurs amorphes la diffusion est négligeable, dans ce cas le flux des porteurs libres est donné par :

$$f_n = n \mu_0 F \quad (\text{II. 18})$$

Avec :

μ_0 la mobilité d'entraînement et F le champ électrique appliqué, ces équations présentent les équations de la continuité. En utilisant cet ensemble d'équations différentielles linéaires pour analyser les données expérimentales, dans ce cas les différents paramètres des échantillons étudiés dans ce travail peuvent être discrétisée comme suit : la densité d'état $g(E)$ est décrite comme une distribution discrète de M pièges situés à des intervalles réguliers ΔE au-dessous de bord de la bande de conduction E_C et au-dessus de la bande de valence E_V , tel que : $E_i = i\Delta E$ avec $i = 1, 2, \dots, N$. Dans les deux cas le bord de la bande est considéré comme énergie de référence (l'origine de l'échelle de l'énergie), les énergies devenant négatives en descendant dans le gap et vis-versa. La densité d'état correspond à l'énergie E_i est :

$$N_i = g(E_i) \Delta E \quad (\text{II. 19})$$

Le taux de capture est donné par :

$$\omega_i = N_i S v \quad (\text{II. 20})$$

Avec :

S : la section efficace de capture et v la vitesse thermique des porteurs de charge. La section efficace de capture est généralement considérée énergétiquement indépendante où le taux de libération est active thermiquement :

$$r_i = v \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (\text{II. 21})$$

Cette hypothèse a évidemment des implications pour les valeurs de paramètres, comme la pente de la queue de bande, et ne signifie pas qu'une seule densité d'états résultera de l'analyse.

II.4.3. Modèle de TROK

L'interprétation physique du transport électronique par piégeage multiple en présence d'une distribution de piège s'appuie sur le modèle de Tiedje et Rose [56] et Orenstein et Kastner [57]. Dans ce modèle, en se basant, d'une part, sur une queue de bande de distribution continue et une allure convenable (exponentielle). Et d'autre part, en utilisant explicitement le concept de la thermalisation qui permet la distinction entre les états thermalisés et non thermalisés.

Notons que la thermalisation est envisagée comme tenant place de telle manière qu'à l'instant « t » après l'excitation optique, la plupart des porteurs de charge photogénérés se concentrent dans les états peu profonds (dans un intervalle d'énergie égale à kT) de l'énergie de démarcation $E_d(t)$. Ce niveau énergétique est défini comme la profondeur d'énergie pour laquelle les états ont un temps d'émission égal au temps écoulé du photocourant transitoire. La différence d'énergie $E_C - E_d(t)$ présente l'énergie de thermalisation, elle est liée au temps de mesure de la TPC par la relation de thermalisation suivante :

$$E_C - E_d(t) = kT \ln(\nu t) \quad (\text{II. 22})$$

Où ν est la fréquence d'émission en E_C .

Pour les semiconducteurs amorphes où la densité d'états a une forme exponentielle :

$$g(E) = g(E_C = 0) \exp\left(-\frac{E}{kT_C}\right) \quad (\text{II. 23})$$

Où kT_C présente la largeur caractéristique de la queue de bande au bord de la bande de conduction (Une analyse semblable peut être faite avec les trous qui sont les porteurs les plus mobiles dans les chalcogénures). En supposant que le transport est un processus statistique avec une section de capture indépendante énergétiquement de la position énergétique des défauts, dans ce cas la distribution initiale des porteurs piégés est proportionnelle à la DOS. Cependant, les pièges peu profonds, qui sont situés aux énergies supérieures à kT au-dessus de E_d sont thermiquement réémis aux états étendus, tandis que dans les pièges profonds, qui sont situés aux énergies inférieures à kT au-dessous de E_d , le processus est plus lent, puisque les porteurs piégés s'accumulent dans les états plus profonds. L'équation (II. 21) peut s'écrire sous la forme suivante :

$$t = \nu^{-1} \exp\left(\frac{E^*}{kT}\right) \quad (\text{II. 24})$$

Notons que tous les états au-dessus de $E^*(t)$ sont en équilibre quasi thermique avec les états étendus (bande de valence dans le cas de trous), tandis que les états au-dessous de $E^*(t)$ ne le sont pas, comme le montre la **figure II. 10**. Pour les températures $T < T_C$, la concentration des états occupés présente un pic aigu à $E^*(t)$. Si le temps s'écoule, ce pic se déplace progressivement à des profondeurs plus importantes. Le concept de thermalisation peut être étendu aux DOS non exponentielle [58]. Il est clair d'après la **figure II. 10.c** que la densité des porteurs de charge piégés ne montre pas le même pic aigu situé à $E^*(t)$.

Par ailleurs, dans les matériaux amorphes, la mobilité d'un porteur de charge libre diminue avec le temps écoulé dans le piège par le celui ci. Ainsi, la mobilité d'entraînement à la présence d'un champ électrique E est donnée par :

$$\mu_d = \mu_0 \frac{\tau_{\text{libre}}}{\tau_{\text{libre}} + \tau_{\text{piège}}} \quad (\text{II. 25})$$

Avec :

$\tau_{\text{piège}}$: le temps écoulé dans le piège

τ_{libre} : le temps écoulé dans l'état libre

La mobilité d'entraînement reflète le temps de libération des porteurs piégés. La dernière équation peut être écrite en fonction de la densité des porteurs piégés et libres, et en prenant en compte que dans les semiconducteurs amorphes les porteurs piégés sont plus nombreux que les porteurs libres, la mobilité s'écrit alors comme suit :

$$\mu_d = \mu_0 \frac{\tau_{\text{libre}}}{\tau_{\text{libre}} + \tau_{\text{piège}}} \approx \mu_0 \frac{n_f}{n_t} \quad (\text{II. 26})$$

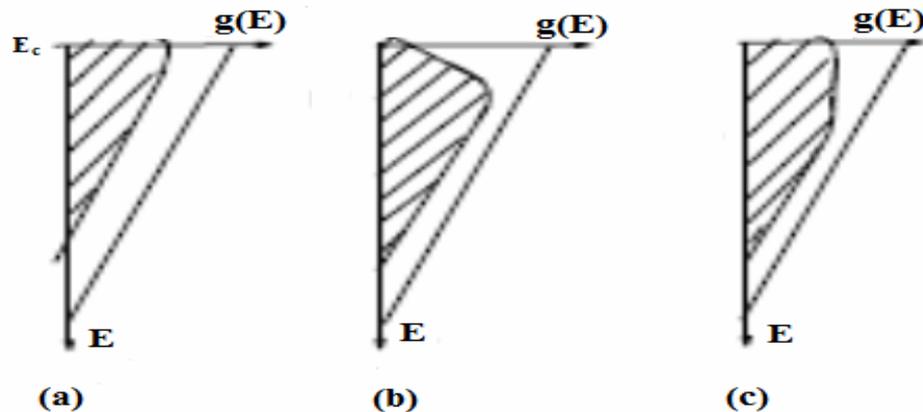


Fig. II. 10: Processus de la thermalisation des électrons en fonction du temps [13]

II.4.4. Absorption optique

Comme nous l'avons précisé dans le premier chapitre, la propriété optique la plus importante dans les semiconducteurs amorphes est le coefficient d'absorption « α » qui caractérise le seuil d'absorption. La **figure II.11** montre le comportement typique de la variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du photon pour un semiconducteur amorphe.

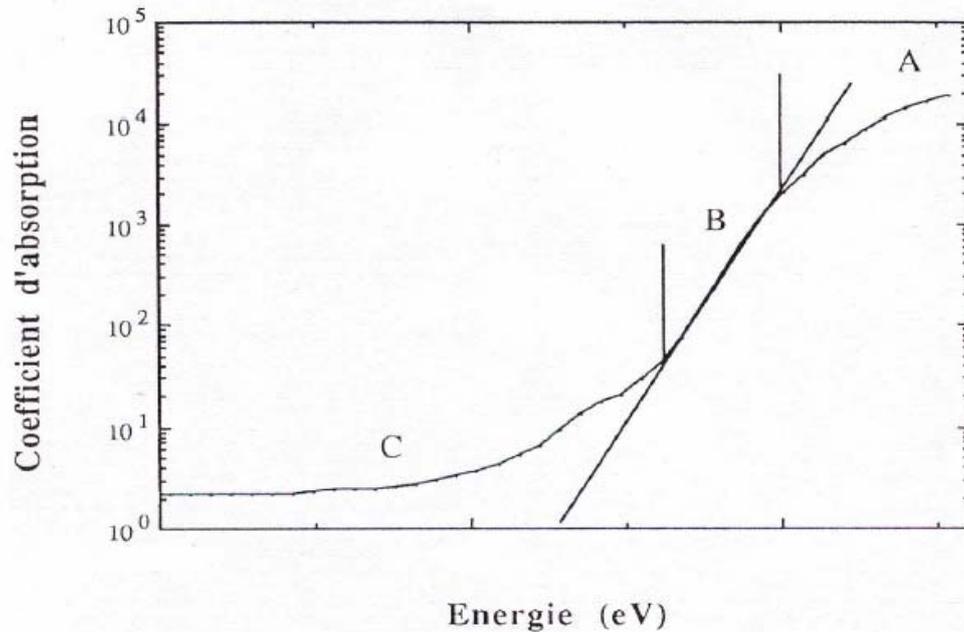


Fig. II. 11 : Présentation typique d'un seuil d'absorption dans un semiconducteur amorphe

Notons que ce coefficient augmente considérablement lorsque l'énergie de l'onde lumineuse est comparable au gap optique du matériau. Ceci donne lieu à une bande d'absorption, où l'on distingue trois régions particulières :

1. Une région A de forte absorption ($\hbar\omega > E_g$) où ($\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$) : dans cette région le coefficient d'absorption obéit à une loi de puissance en énergie. De plus, l'absorption lumineuse provoque la transition d'un porteur de charge de la bande de valence à la bande de conduction du matériau. Elle est caractérisée par la loi suivante [60] :

$$\alpha \propto h\nu \left(1 - \frac{E_g}{h\nu}\right)^2 \quad (\text{II. 27})$$

Où $h\nu$ est l'énergie du photon et E_g est le gap optique (le gap de Tauc).

L'extrapolation de la partie linéaire de la variation $(\hbar\omega\alpha)^{\frac{1}{2}}$ en fonction $(\hbar\omega)$ de jusqu'à son intersection avec l'axe des énergies nous donne la valeur du gap, voir la **figure II. 11**.

2. Une région intermédiaire B d'absorption ($\hbar\omega \approx E_g$), où l'absorption dans cette région est due à l'absorption des niveaux bas impliquant les états de queues des semiconducteurs amorphes. La variation du coefficient d'absorption suit une loi exponentielle :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right) \quad (\text{II. 28})$$

Avec E_U est appelée l'énergie d'Urbach, cette énergie présente la largeur de la queue de bande la plus étendue [60]. Ce paramètre est déterminé par la pente inverse de l'exponentielle. De plus, cette énergie donne des renseignements très importants sur le désordre structural du matériau.

3. Une région C de faible absorption (basse énergie), où les transitions sont causées par les défauts et les impuretés dans les matériaux amorphes, qui donnent naissance à des états intermédiaires entre la bande de valence et la bande de conduction du matériau. L'absorption dans la région C dépend de la pureté et les conditions de préparation du matériau amorphe. autrement dit, les valeurs de α dans cette gamme d'énergie sont très faible et dépend de la densité des défauts, ce qui rend les mesures optiques directes difficiles.

Par ailleurs, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction et l'épaisseur sont déterminés à partir de la méthode de l'enveloppe communément appelée méthode de Swanepoel [61]. Le principe de cette méthode consiste à identifier dans le spectre de transmission optique les coordonnées des points maxima $T_M(\lambda_M)$ et le minima $T_m(\lambda_m)$, de les interpoler pour en déduire respectivement, l'enveloppe des maxima $T_M(\lambda_M)$ et des minima $T_m(\lambda_m)$ pour toute longueur d'onde, du domaine de transparence.

Il faut noter que l'utilisation de la transmission moyenne est justifiée par le fait qu'elle est moins sensible aux effets de non-uniformité de l'épaisseur ainsi qu'aux effets de la diffusion de la lumière.

II.5. Conclusion

L'élaboration de nos couches minces du a-Se pur et dopé par l'arsenic a été faite par la méthode d'évaporation thermique sous vide et déposés sur des substrats du verre Corning (7059). Afin d'obtenir un maximum d'information sur nos couches et de bien cerner leurs propriétés physiques, deux techniques de caractérisations ont été utilisées. Des mesures de photoconductivité transitoire ont été effectuées dans le but d'obtenir des renseignements sur les propriétés électroniques des couches. Alors que la caractérisation optique a été réalisée par la spectroscopie UV-Visible afin d'étudier les effets photoinduits dans le matériau étudié.

III.1. Introduction

Ces dernières années ont vu une remontée remarquable de l'importance du sélénium amorphe à cause de ces potentialités de son utilisation comme couche photosensible dans les détecteurs de rayon-X pour l'imagerie digitale médicale, aussi son utilisation comme couche photosensible dans les tubes VIDICON des caméras de haute sensibilités. Historiquement le sélénium amorphe a fait la fortune de la compagnie XEROX qui l'a utilisé comme couche photosensible dans les photocopieurs.

Cependant, Le sélénium amorphe est caractérisé par sa température de transition vitreuse T_g , c'est-à-dire la température à laquelle le matériau amorphe passe de l'état amorphe à l'état cristallin, elle vaut environ 42°C, ce qui rend le sélénium amorphe instable et laisse en éternelle cristallisation à température ambiante. Afin d'augmenter cette température de transition vitreuse à 60- 70°C et sauvegarder ses propriétés électroniques, des additions d'arsenic (0,2 at. % - 0,5 at. %) et du chlore (10- 20 ppm) sont effectuées. L'ajout de l'arsenic par sa triple covalence relie les chaines du a-Se bivalents et augmente ainsi la température de transition vitreuse. Ce durcissement du matériau est lié à une diminution de la durée de vie des porteurs de charge les plus rapides qui sont les trous [6-7].

En feuilletant la littérature, on peut en effet se rendre compte que la diminution de la durée de vie des porteurs de charge (les trous) résulte de la création d'un nouveau défaut (piège d'un trou) qui est introduit par l'addition des petites quantités d'arsenic [7,48]. Cependant, il n'y a aucune évidence expérimentale qui indique l'existence de ce défaut, et aucune information sur le changement de la densité des états localisés qui réduit la durée de vie des trous dans le sélénium amorphe dopé avec l'arsenic.

Ces dernières années, la densité d'états du sélénium amorphe pur a été largement étudiée par plusieurs techniques. Parmi les méthodes les plus couramment utilisées, on trouve les méthodes électriques telles que la photoconductivité stationnaire (SSPC) et la photoconductivité transitoire (TPC) [62-65].

Le sélénium amorphe (a-Se) possède un gap de 2,0 eV. Le niveau de Fermi est situé au milieu de ce gap. La densité d'états est caractérisée par l'existence de deux gaussiennes dans la bande interdite de ce matériau, les deux gaussiennes indiquent deux types de deux niveaux de défauts, l'un de ces défauts est situé à 0,2 eV et l'autre à 0,45 eV au-dessus du bord de la bande de valence. Notons que ce dernier défaut est le défaut D^- et qui correspond aux transitions thermiques des centres U- négatives dans le sélénium amorphe

pur [62], tandis que l'autre défaut est associé à la distorsion locale de l'angle dièdre dans les chaînes du a-Se [66].

Récemment, M. L. Benkhedir et al. [47] montrent que l'ajout de 12,5 ppm du chlore dans la matrice du a-Se ne produit aucun changement de la distribution de la structure des défauts dans ce matériau, mais une réduction de la densité des défauts profonds a été observée avec l'ajout de 67 ppm du chlore.

Dans ce chapitre nous rassemblons les résultats des mesures de photoconductivité transitoire qui ont été réalisées sur des couches du a-Se dopé avec l'arsenic. Dans le but d'expliquer les changements de la densité des états localisés dans la bande interdite introduit par l'addition de l'arsenic, et de trouver une explication pour la diminution de la durée de vie des porteurs de charge (les trous).

III.2. Procédure expérimentale

La photoconductivité transitoire présente un intérêt fondamental dans la caractérisation des propriétés du a-Se en couches minces, en particulier elle donne des renseignements importants sur la distribution énergétique des états localisés dans la bande interdite, ces états localisés (les défauts) contrôlent les propriétés du transport électronique de ce matériau. Dans cette optique, nous avons effectués des mesures de la photoconductivité transitoire sur des couches minces du a-Se dopé avec l'arsenic selon deux pourcentages 0,2 at. % et 0,5 at. %. Ces mesures ont été faites en géométrie coplanaire des électrodes interdigitée avec une distance de 16 μm entre chaque deux contacts successifs, sur des substrats du verre (Corning 7059). Notons que les échantillons du a-Se, 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.

III. 3. Résultats expérimentaux

• **Partie 1 : a-Se dopé avec 0,2 at. % d'As :** les mesures du photo-courant transitoire ont été effectuées à différentes températures (253, 263, 273, 283, 294, 303, 313 K) et un champ électrique constant de 230V. Nous avons rapporté sur la **figure III. 1** la variation du photo-courant transitoire en fonction du temps.

Comme on peut le voir, ces courbes montrent un comportement semblable à toutes les températures, pour les valeurs du temps supérieures à environ 10^{-5} s, la variation du courant avec la température suit une loi de type t^{-1} , sauf la courbe de $T = 294 K$ ne suit pas cette loi pour des raisons inconnues, probablement ce courant a été mesuré sous un état illuminé [67]. Dans la partie t^{-1} des courbes, on observe une large dépression accompagnée d'un léger changement de la pente autour de 10^{-4} s. Ainsi, cette dépression se décale vers les grands temps avec la diminution de la température. Des études précédentes avaient démontré l'existence d'une dépression autour de 10^{-4} s dans des couches minces de sélénium amorphe pur et dopé avec le chlore. La comparaison de nos résultats à ceux de Benkhedir et al. [65] montrent que les courbes du photo-courant transitoire obtenues dans cette partie de travail sont, néanmoins, différentes de celles mesurées dans le cas du a-Se pur, là-où le courant diminue à t^{-1} s, ce courant présente la même caractéristique que nos courbes de la **figure III. 1**, c.-à-d. la présence de deux dépressions, l'une d'entre elle est autour de 10^{-6} s. D'autre part, les courbes de la **figure III. 1** sont très semblables à celles mesurées dans le cas du sélénium amorphe dopé avec 67 ppm du chlore.

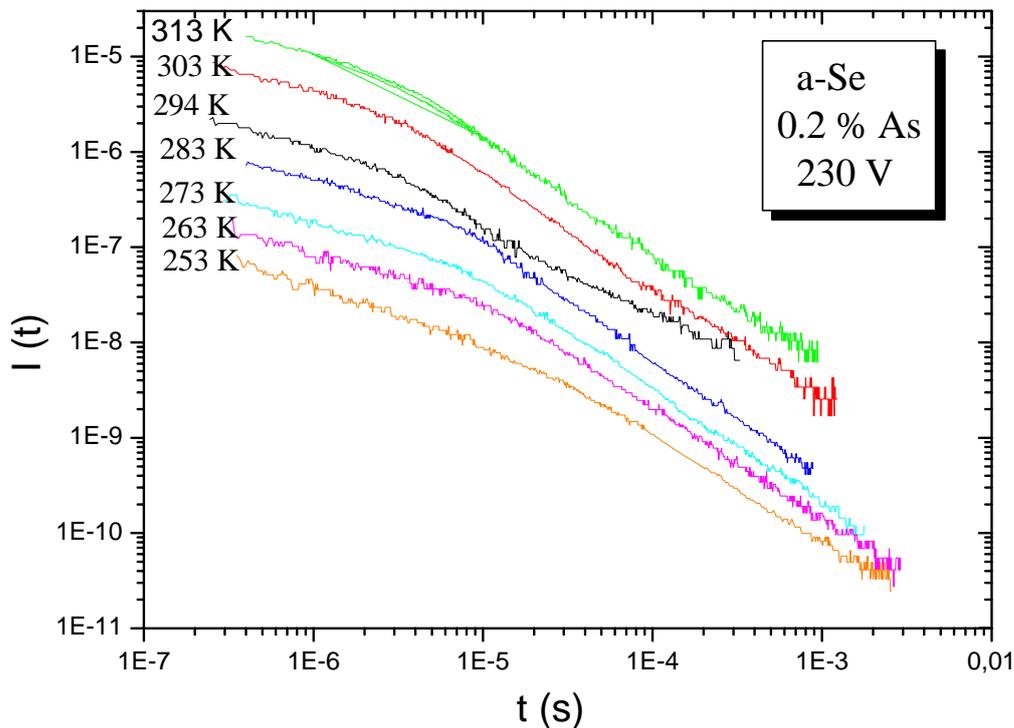


Fig. III. 1: Variation du photo-courant transitoire en fonction du temps à différentes températures et un champ électrique constant (230 V) du a-Se dopé avec 0.2 at. % d'As

• **Partie 2 : a-Se dopé avec 0,5 at. % d'As :** dans cette seconde partie, les mesures du photo-courant transitoire ont été effectués à différentes températures (253, 263, 273, 283, 295, 303 K) et un champ électrique de 100V, les courbes de TPC obtenues sont présentés sur la **figure III. 2**. Il est claire d'après cette figure que les courbes ont un comportement différent à celles mesurées dans le cas du a-Se pur et dopé avec 0,2 at. % d'arsenic, selon $t^{-0,3}$ s on observe une diminution du photo-courant qui se produit lentement avec une pente moyenne, ceci est le cas de toute les températures. En outre, il y a émergence d'une dépression autour de 10^{-4} s.

Comme il est déjà mentionné dan le premier chapitre, les trous sont les porteurs de charge les plus mobiles dans le sélénium amorphe, alors il est évident que le photo-courant mesuré dans cette partie de travail est un courant des trous.

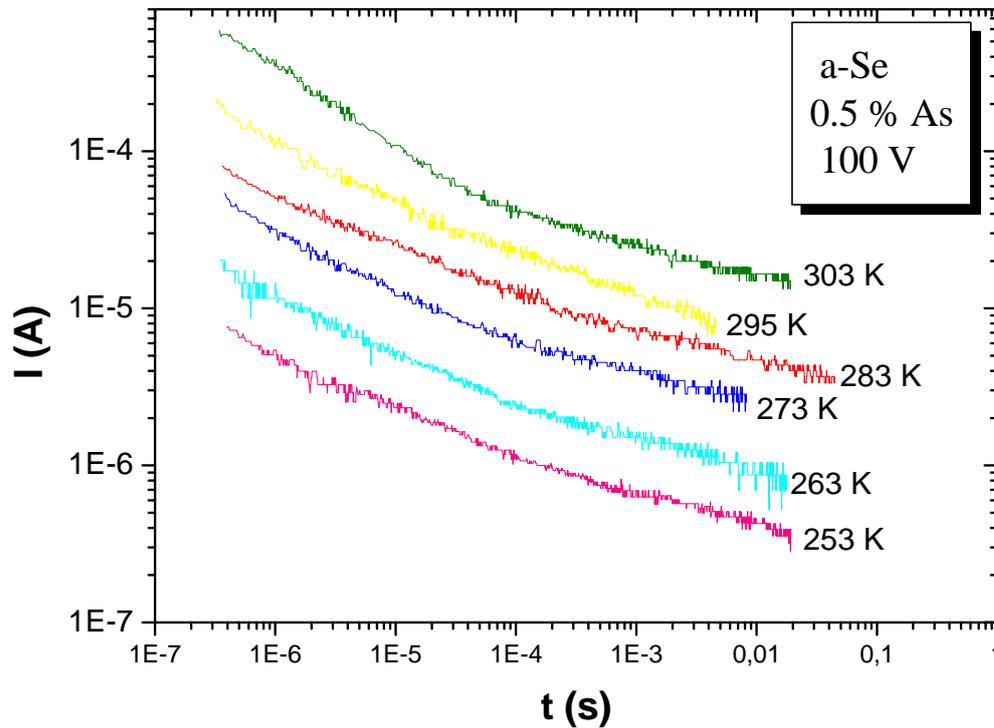


Fig. III. 2: Variation du photo-courant en fonction du temps à différentes températures et un champ électrique constant (100 V) du a-Se dopé avec 0,5 at. % d'As

• **Partie 3 :** cette fois nous avons effectués des mesures du photo-courant transitoire sur des couches minces du a-Se dopé avec 0.5 at. % d'arsenic à différents champs électriques (70, 100, 130 V) et une température constante (283 K). les courbes de TPC obtenues sont présentées sur la **figure III. 3**. Cette dépendance permet de connaître la position de la dépression c.-d.-à. La position énergétique de défaut et la fréquence de tentative d'échappement.

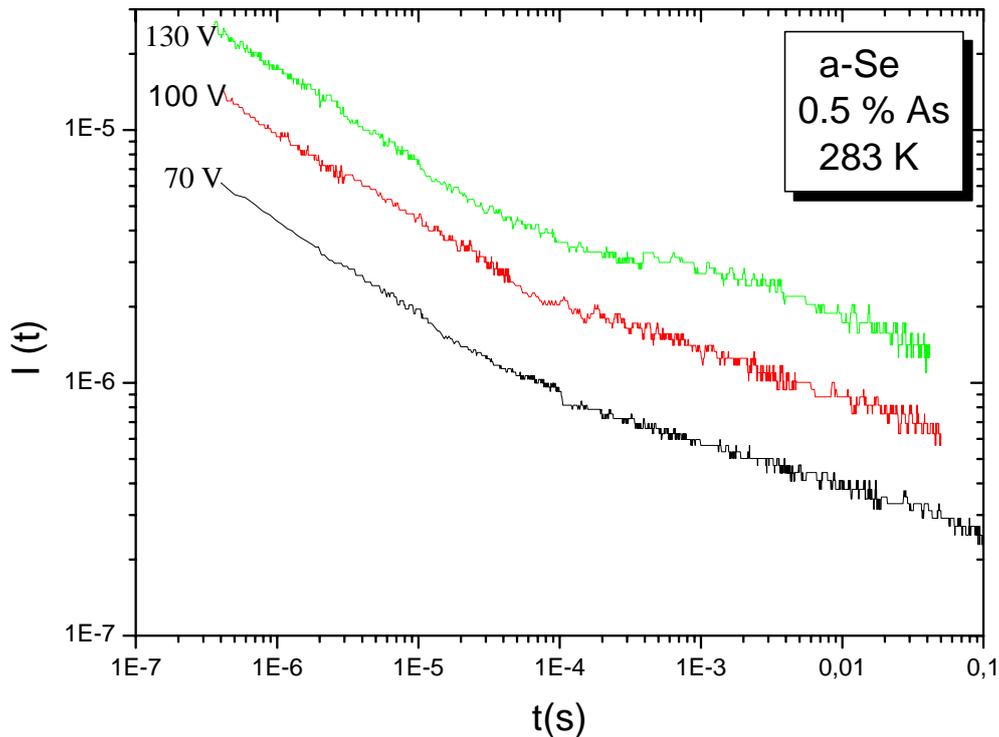


Fig. III. 3 : Variation du photo-courant en fonction du temps à différents champs et température constante (283 K) du a-Se dopé avec 0.5 at. % d'As

III.4. Analyses et discussion

Il est connu que dans le sélénium amorphe la mobilité des trous est 30 fois plus grande que la mobilité des électrons ou légèrement dans le sélénium amorphe dopé avec l'arsenic [6,43], la photoconductivité transitoire est dominée par le courant des trous. En d'autres termes, les courants mesurés dans ce travail sont les courants des trous, leur dépendance du temps est contrôlée par le processus du piégeage multiple dans la densité d'états au bord de la bande de valence du gap du a-Se.

Mentionnons les travaux de J. Marshall [68] qu'il avait déjà montré, par des données expérimentales et par simulation, que les dépressions observées dans le photo-courant transitoire sont le signe de la présence des niveaux de piégeage dans la densité d'états, avec une densité égale ou plus grande que celle des états autour du bord. Les dépressions observées autour de 10^{-4} s dans la **figure III. 1 et III. 2** sont, donc, la signature

de la présence d'un niveau de piégeage d'un trou au-dessus du bord de bande de valence. Par analogie avec les résultats de Benkhedir et al. [47, 62], des études concernant le sélénium amorphe pur et dopé avec le chlore, ce piège peut être lié au niveau D^- des centres U-négatifs.

Sur la **figure III. 4**, nous avons rapporté la courbe de la variation de position temporelle t^* de la dépression en fonction de température du a-Se (0,2 at. % As). De même la **figure III.5** montre la variation de position temporelle t^* en fonction de température du a-Se (0.5 at. % As)

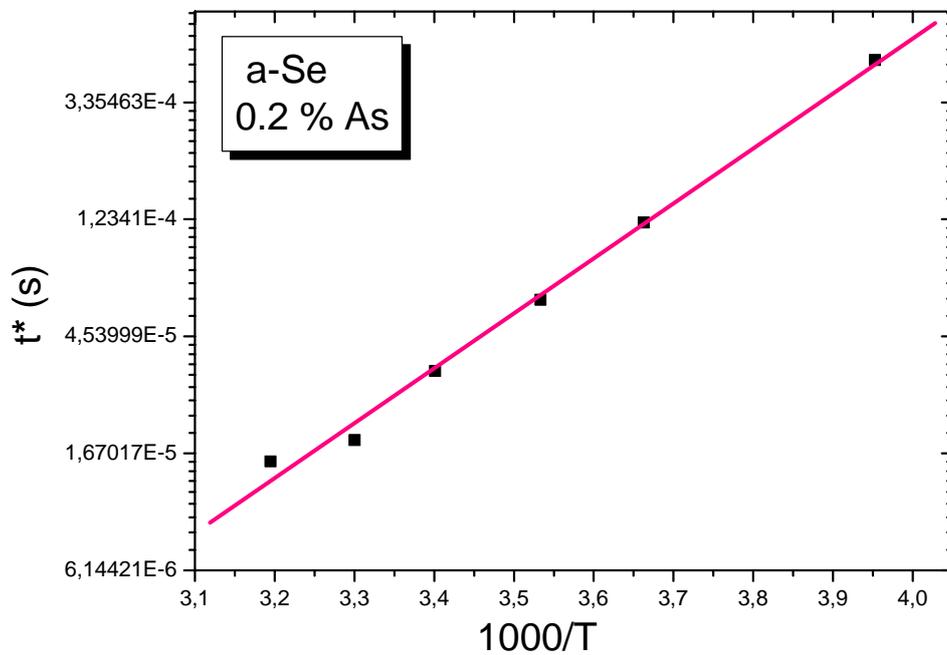


Fig. III. 4 : Variation de t^* en fonction de température du a-Se (0.2 at. % As)

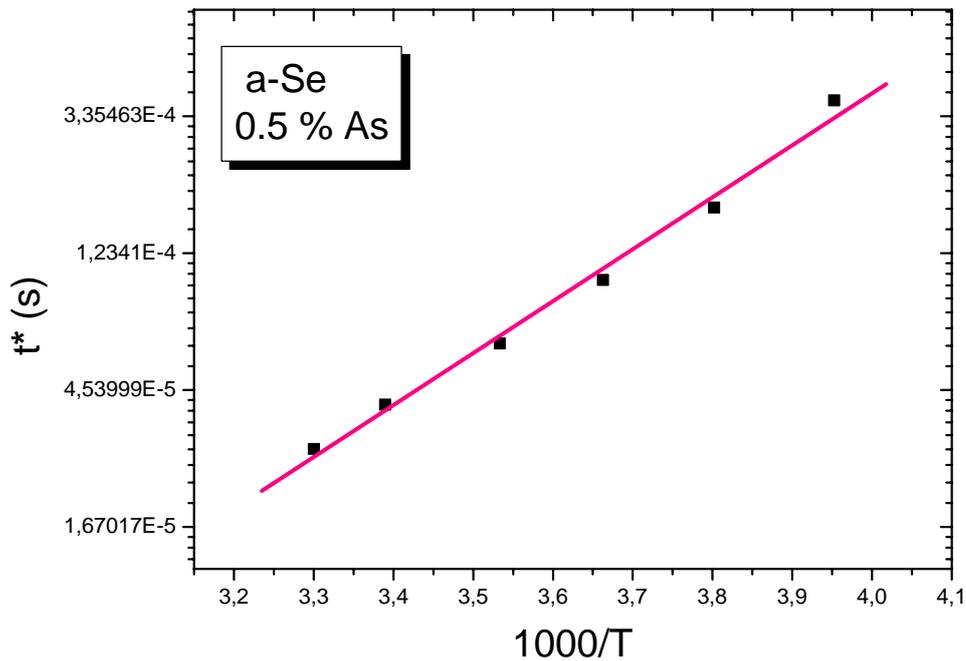


Fig. III.5 : Variation de t^* en fonction de température du a-Se (0.5 at. % As)

D'après cette dépendance, une estimation de la position énergétique de niveau E^* et la valeur de fréquence de tentative d'échappement ν du piège peuvent être obtenus selon l'équation suivante :

$$t^* = \nu^{-1} \exp\left(\frac{E^*}{kT}\right) \quad (\text{III. 1})$$

Nous pouvons déterminer la valeur de E^* et la fréquence de tentative d'échappement ν à partir de la variation de $\log t^*$ en fonction de $1/T$. les valeurs trouvées pour l'échantillon du a-Se dopé avec 0,2 at. % As sont : $E^* = 0,40 \pm 0,05 eV$ et $\nu \approx 2,5 \times 10^{11} Hz$, tandis que celles du a-Se dopé avec 0,5 at. % As sont : $E^* = 0,33 \pm 0,02 eV$ et $\nu \approx 10^{10} Hz$.

Les résultats des échantillons de 0,2 at. % d'As montrent un bon accord avec la position du niveau D^- dans le sélénium amorphe non dopé. Donc, il est sûr que le niveau D^- thermiquement accessible, est attribué au centre détecté ici par la caractéristique de

TPC. D'autre part, les échantillons de 0,5 at. % d'As montrent une position énergétique moins profonde que la position du défaut dans les échantillons de 0,2 at. % d'As, et avec une fréquence de tentative d'échappement inférieure à celle mesurés dans ce dernier. Cependant, ce niveau de défaut peut être attribué au centre D^- dans les échantillons de 0,5 at. % d'As pour les raisons suivantes :

1. Etant donné que pas seulement le sélénium amorphe [21] mais aussi a-As₂Se₃ [67] et a-As₂Se₄ [69] sont des matériaux U-négatifs, l'addition de 0,5 at. % d'As dans la matrice du a-Se ne devrait pas interférer avec le caractère U-négatif du matériau, et donc avec la présence du niveau D^- .

2. Dans les courbes de TPC des échantillons de 0,5 at. % d'As, La position de la dépression dépend du champ électrique, comme le montre la **figure III. 3**, ce qui indique que ce défaut est électriquement chargé. Le fit de cette dépendance à la relation de Pool Frenkel montre que le coefficient de Pool-Frenkel β est égal à $2,7 \times 10^{-5} eV / (V / m)^2$, ce qui est en bon accord avec la valeur trouvée dans la référence [70], pour le niveau D^- dans le sélénium amorphe non dopé.

3. Par comparaison avec les caractéristiques correspondantes à d'autres échantillons du a-Se pur, la dépression située autour de 10^{-4} s n'est pas assez prononcée dans les courbes de TPC des échantillons de 0,5 at. % d'As. Ce fait suggère que dans ce cas, la densité de défaut est plus dense au-dessus de la densité du fond exponentielle. En outre, la position caractéristique t^* de la dépression se déplace vers les temps les plus courts [71].

Il semble que le niveau D^- devient plus important dans la densité des états dans le cas des échantillons de 0,5 at. % d'As. De plus, ce niveau s'accord bien avec la décroissance lente du courant observé selon $\sim t^{-0,3}$. En effet, ces décroissances lentes sont observées pour des distributions de la densité des états plus abrupte [68]. Il s'avéré qu'une diminution plus abrupte du fond cause une densité inchangée de niveau D^- qui devient plus important.

Notons pour conclure qu'il est probable que la structure de densité d'états déterminé dans le cas des échantillons de 0,5 at. % d'As est attribué aux centres D^- du a-Se. Plus précisément, les changements structurels induits par l'ajout de l'arsenic entraînent un déplacement dans la position énergétique des défauts, ces changements ne peuvent pas être déduits à partir des données de TPC.

Il est important de noter aussi que l'équation (III. 1) décrit la libération des porteurs de charge piégés d'un piège d'énergie E^* , tandis que la dépression dans les courbes de TPC résulte des effets de piégeage et de réémission. En conséquence, les valeurs numériques de E^* mentionnées au-dessus sous-estiment les profondeurs réelles du piège. Comme il est indiqué récemment par Joe Marshall [72].

Alors, la discussion menée jusqu'à présent concerne le caractère observé des centres D^- , l'absence de la même dépression dans les courbes de TPC à des temps plus courts peut être vérifiée. De plus, la présence d'une dépression autour de 10^{-6} s, dans le sélénium amorphe non dopé [65] et dans le sélénium amorphe dopé avec 12,5 ppm de chlore [47] est le signe d'un défaut neutre peu profond lié aux variations d'angle dièdre dans la chaîne du Sélénium. L'absence de ce type de défaut dans les échantillons dopés avec l'arsenic indique que celui-ci relie, par sa triple covalence, les chaînes du a-Se bivalent, ce qui les rend plus courtes et ainsi la probabilité de changement d'angle dièdre est fortement réduite, d'où la disparition de ce centre.

Récemment, des études menées par notre équipe de recherche [47] ont permis de mettre en évidence que l'ajout des grandes quantités de chlore (67ppm) dans la matrice du a-Se mène à une augmentation de densité des centres Se^{3+} et à une élimination d'un défaut de l'angle dièdre et par conséquent une réduction de la longueur des chaînes du Se. En même temps, cette réduction de la longueur des chaînes rend le matériau plus rigide, ce qui est peut-être la raison des changements de la distribution énergétique profonde de la queue de bande.

En fin nous allons donner une explication pour la diminution de la durée de vie des porteurs de charge (trous) due au dopage du a-Se avec l'arsenic. Nous avons observé que l'ajout d'As dans la matrice du a-Se élimine les défauts peu profonds situés à 0,2 eV à partir des bords de la bande de valence, qui sont présents dans le sélénium amorphe non dopé. La suppression de ces défauts augmente la probabilité du piégeage des porteurs de charge dans les pièges profonds dans ce matériau, et la réémission des porteurs de charge à partir de ces pièges profonds vers les états de conduction est alors plus lente à cause de leur position énergétique.

Autrement dit, dans le cas du a-Se non dopé la probabilité de la réémission des porteurs de charge à partir des pièges peu profonds est plus fréquente à cause de la durée de piégeage, dans ces derniers est plus petite que celle des pièges profonds. Donc à cause de la

disparition du piège peu profond, les porteurs de charge se trouvent piéger avec des durées plus grandes ce qui conduit à la diminution de la durée de vie des porteurs de charge.

La diminution de la durée de vie des trous est la conséquence du piégeage des trous dans les pièges profonds. La diminution de la largeur caractéristique de la distribution de la queue de bande suggérée ci-dessus pour les échantillons de 0.5 at. % d'As aurait un effet similaire et augmente l'importance relative du niveau D^- et les états au milieu du gap [73] pour le piégeage des trous et pourrait expliquer la diminution de la durée de vie sans la nécessité d'un centre de défaut nouvellement créé.

III. 5. Conclusion

Nous avons élaboré des couches minces du a-Se dopées avec l'arsenic selon deux taux de dopage (0,2 at. % et 0,5 at. %). L'effet du dopage sur les propriétés électroniques du a-Se a été étudié. Les mesures de la photoconductivité transitoire a permis de constater que le taux de dopage par l'arsenic influe sur la densité des états localisés dans la bande interdite. Les mesures ont également montré que le dopage avec l'arsenic introduit des changements dans la densité des défauts, dont ces changements indiquent l'élimination des défauts peu profonds, et augmente l'importance relative des niveaux de défauts profonds dans le sélénium amorphe dopé avec l'arsenic et aussi expliquer la diminution de la durée de vie des porteurs de charge (les trous).

IV.1. Introduction

Il est connu que les propriétés optiques et structurales des semiconducteurs amorphes peuvent être modifiées sensiblement à la suite d'une irradiation dont l'énergie des photons est comparable à la valeur de la bande interdite du matériau, c'est les effets photoinduits [74-78]. Du point de vue optique, l'effet photoinduit le plus remarquable est l'effet photonoircissement (photodarkening). Cet effet réfère à la diminution de la transparence optique du matériau c'est-à-dire l'augmentation de l'absorption, et son effet inverse est l'effet photobleaching.

Les phénomènes photoinduits dans le sélénium amorphe ont fait l'objet de nombreux travaux dans ces dernières décennies. Dans la littérature, plusieurs exemples ont déjà été étudiés. En 1968, Dresner et al. [79] ont publié un article sur cet effet, ils ont observé une photocristallisation dans le sélénium amorphe. Une étude plus détaillée est réalisée par Chaudhuri [80], elle porte sur l'étude de la variation de l'énergie du gap optique en fonction de la température de traitement du a-Se. Dès lors, des travaux de recherche sont également entrepris par différentes équipes à fin d'étudier les effets photoinduits dans le sélénium amorphe [32, 39-40, 81-85]. Les travaux de Nagels et al. [40] montrent que l'effet photonoircissement dans le a-Se est stable à basse température (70C°). Benkhedir et al. [38] ont observé des changements photoinduits irréversibles et stables à température ambiante dans la densité d'états du a-Se après une illumination en lumière visible. Ces changements consistent en des déplacements des défauts vers les énergies profondes et une possibilité d'augmenter leur densité. A noter que cet effet n'est pas observé à température 35C° [2,13]. Selon les travaux de Reznik [39], l'effet photodarkening dans des couches minces du a-Se évaporés présente un caractère réversible et irréversible.

La ligne directrice de ce chapitre concerne l'étude détaillée des effets photoinduits dans des couches minces du a-Se. Dans ce sens, nous avons entrepris une étude sur l'influence de la lumière de différentes longueurs d'onde et la durée de l'illumination sur les propriétés optiques du a-Se. Une caractérisation optique par : les mesures de transmission dans l'UV-Visible ont été effectuées pour déterminer l'épaisseur de la couche, l'indice de réfraction, le gap optique et l'énergie de désordre (l'énergie d'Urbach).

IV.2. Les Mesures de transmission optique

Les spectres de transmission optique sont mesurés à l'aide d'un spectrophotomètre double faisceau ultraviolet- visible (Shimadzu 3101 PC) sur une gamme de longueur d'onde comprise entre 500 nm et 1100 nm. Les couches minces du a-Se à caractériser sont déposées, par évaporation thermique sous ultra vide de 10^{-4} Torr à 10^{-6} Torr, sur des substrat du verre (Corning 7059) préalablement nettoyé. A noter que la température d'élaboration n'été pas contrôlée.

Comme nous avons mentionné précédemment, Les effets photoinduits se manifestent à la suite de l'absorption de l'énergie lumineuse. Ils dépendent, d'une part, de la longueur d'onde, et d'autre part de la durée d'exposition à la lumière.

IV.2.1. Avant l'illumination

Afin d'expliquer les effets photoinduits dans des couches minces du a-Se pur, dans un premier temps, nous avons vérifiés par mesure d'après les spectres de transmissions de référence : l'épaisseur de la couche, le gap optique, l'indice de réfraction et l'énergie d'Urbach des couches minces du a-Se, avant illumination ç.-à.-d. ceux qui ne sont pas exposées à la lumière. Le spectre de transmission, dans la gamme 550 – 1100 nm de nos couches avant illumination est présenté dans La **figure IV.1**.

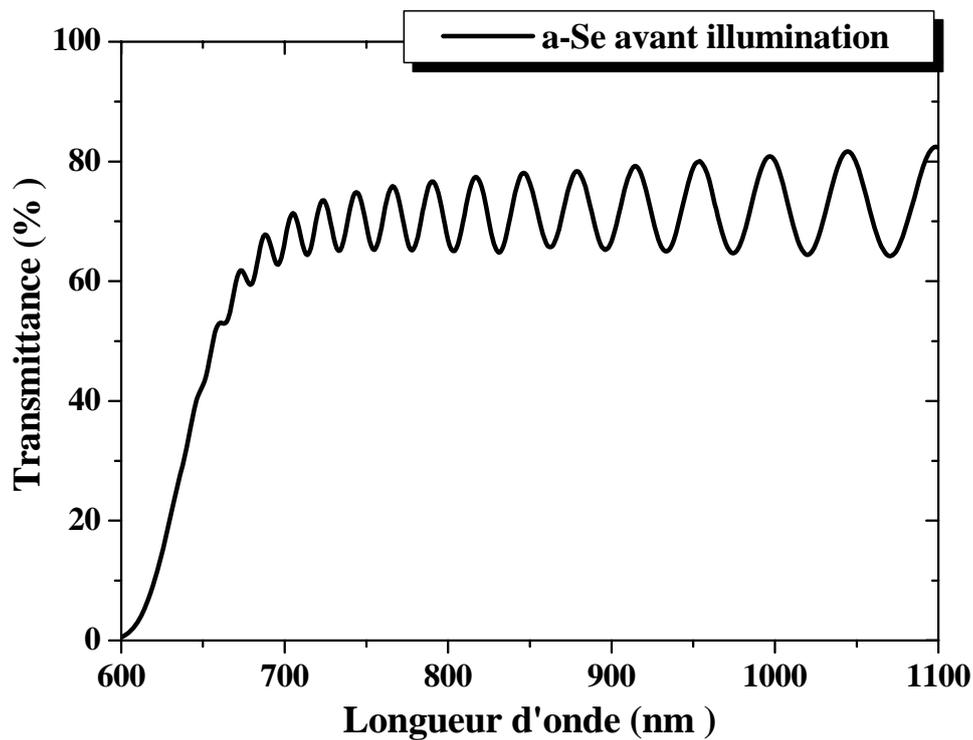


Fig. IV.1 : Spectre de transmission du a-Se avant illumination

(Spectre de référence)

IV.2.2. Après l'illumination

Dans un deuxième temps, nous avons envisagé d'évaluer l'influence de la lumière de différentes longueurs d'onde (rouge, bleu et blanche naturelle) sur les propriétés optiques et structurales du sélénium amorphe. Alors, nous avons soumis les couches minces du a-Se à différentes excitations lumineuses (rouge, bleu et blanche naturelle) plus de 6 heures. La lumière rouge et bleu a été réalisée au moyen d'une diode électroluminescente d'intensité de 1.5 mWcm^{-2} , tandis que l'irradiation par la lumière blanche naturelle a été effectuée par l'exposition de la couche à une lumière naturelle de la chambre. Le montage expérimental est schématisé dans la **figure IV. 2**.

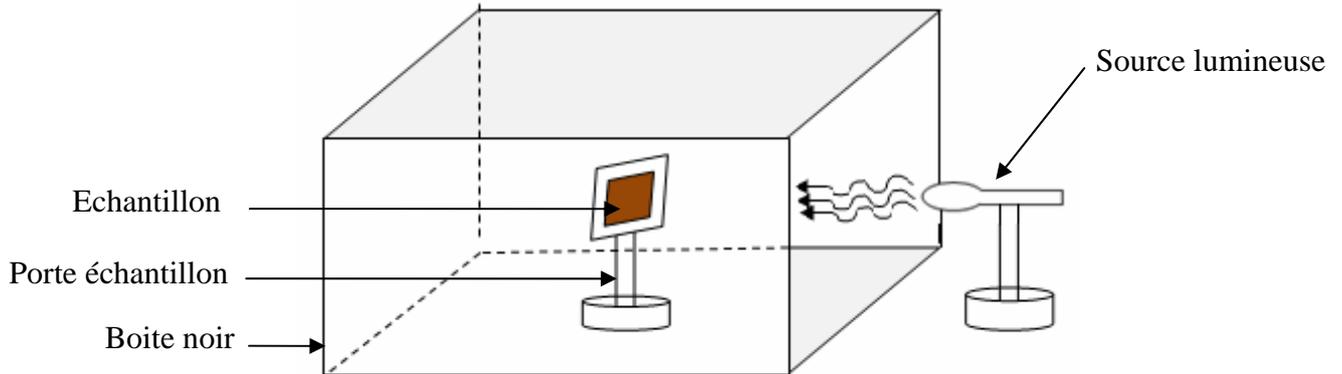


Fig. IV.2 : Montage expérimental pour l'illumination

Notons que nous avons fait l'expérience à l'aide des couches du a-Se âgée de 2 à 3 semaines, dans le frais et l'obscurité, justes après l'élaboration. De plus, les mesures ont été réalisées à température ambiante. Ceci afin de mesurer la variation de la transmission de la couche et, ainsi, de déterminer la longueur d'onde, c'est-à-dire la dose d'énergie, pour laquelle il y a apparition d'un effet photoinduit. Les spectres de transmission obtenus sont reportés sur la **figure IV. 3**. Cependant, cette caractérisation est à comparer aux spectres de transmission de la couche de référence.

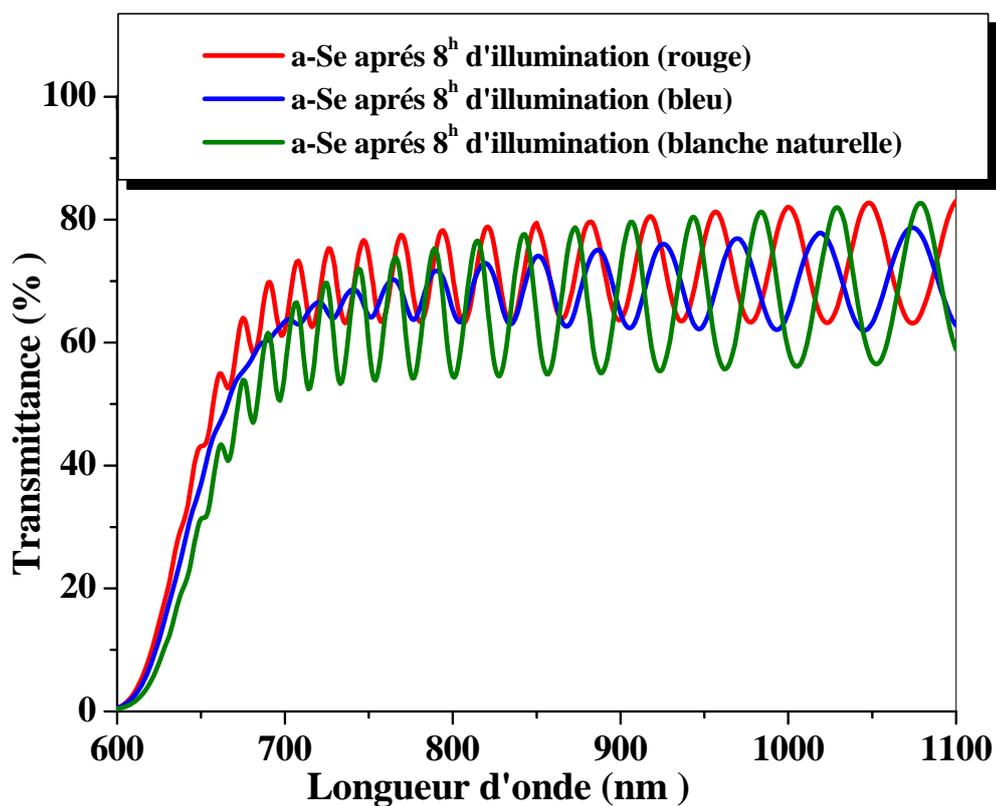


Fig. IV.3 : Spectres de la transmission du a-Se après illumination

Afin de permettre une comparaison rapide, nous avons superposé les différents spectres de transmission obtenus avant et après illumination des couches minces du a-Se sur la **Figure IV. 4**.

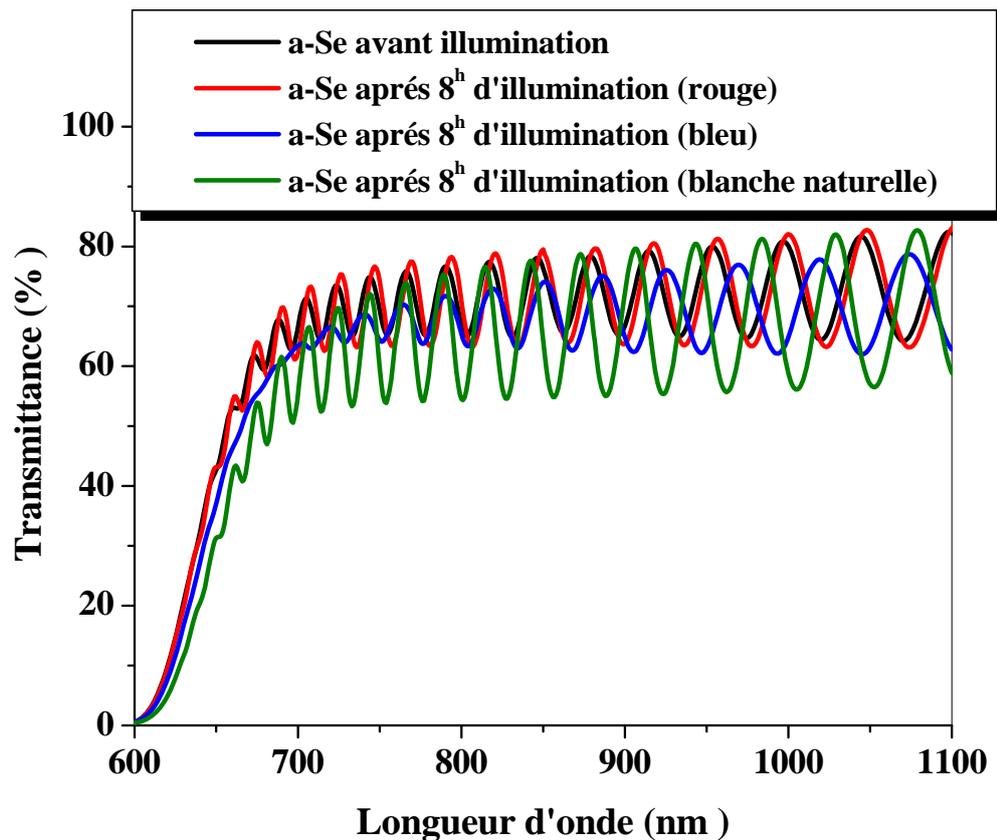


Fig. IV.4 : Comparaison entre les spectres de transmission avant et après illumination

Les spectres de transmissions obtenus dans les deux cas, avant et après illumination, présentent généralement deux domaines :

- ❖ Une région de faible absorption, vers les basses énergies, où on observe des franges d'interférences qui sont caractérisé par les ondulations des courbes. Ces franges sont dues au phénomène de multiréflexion aux interfaces. Ce résultat indique que tout les couches préparés avec ces conditions sont homogène et de surfaces lisses.
- ❖ Une région de forte absorption, vers les hautes énergies, où les franges s'atténuent rapidement et disparaissent. Cette région correspond à l'absorption fondamentale dans les couches minces du a-Se. De plus, cette absorption est due à la transition électronique inter bandes. La variation de la transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap optique.

Sur la **figure IV. 5**, les spectres de transmissions des couches illuminées par la lumière bleu montre un décalage du seuil d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes. En outre, ce décalage est accompagné avec un déplacement de franges d'interférences dans la gamme 700 nm et 1100 nm par rapport à celle de la couche avant illumination. Il faut noter que dans cette région la transmittance de la couche illuminée est plus petite que celle de la couche non illuminée. Remarquons que l'illumination des couches minces du a-Se de moins 8 heures ne présente pas des modifications de spectres de transmission, mais dans certaine couches minces du a-Se nous avons pu voir des petits changements dans les franges d'interférences, mais ces changements disparaissent après un temps de repos de quelques minutes dans l'obscurité à une température ambiante. De plus, la couche illuminée par la lumière blanche naturelle plus de 8 heures présente un effet comparable à celle de la couche illuminée par la lumière bleu (**figure IV. 6**).

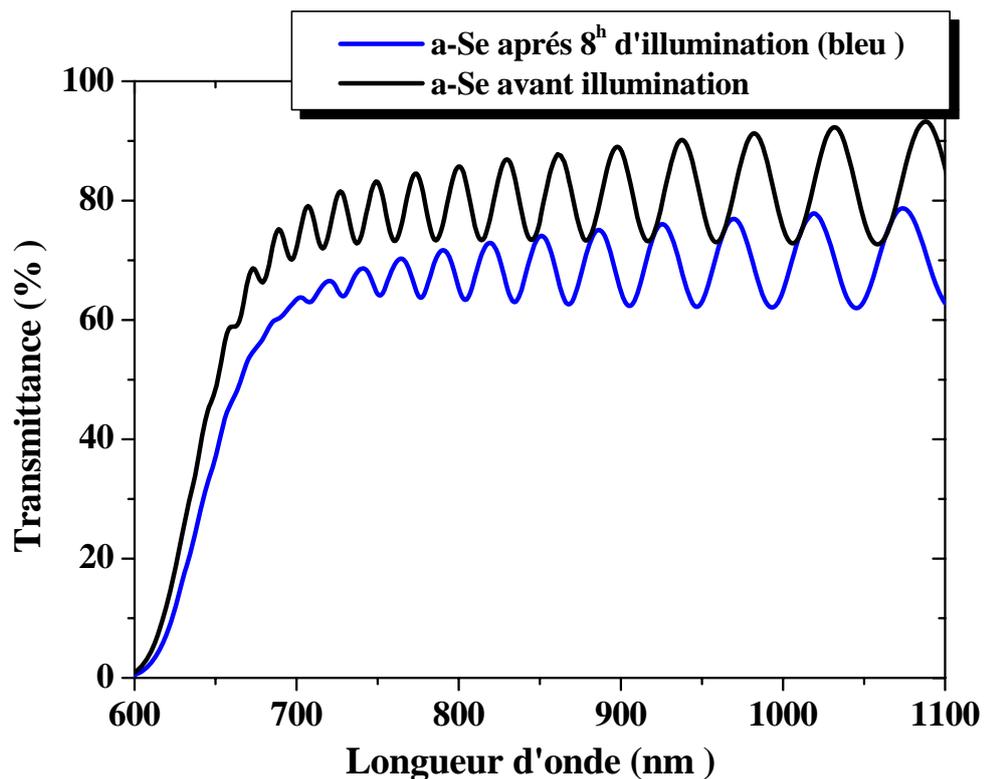


Fig. IV. 5 : Spectres de transmission du a-Se avant et après illumination avec lumière bleu

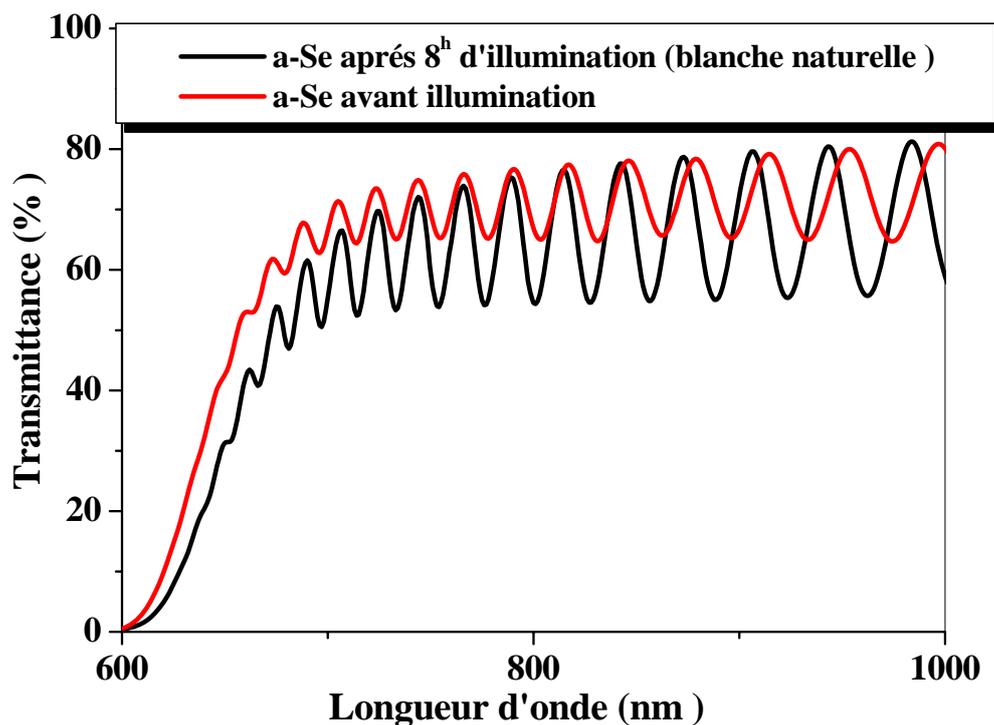


Fig. IV. 6 : Spectres de transmission d'une couche mince du a-Se avant et après illumination avec lumière blanche naturelle

Il est important de noter que les deux spectres de transmissions obtenus dans le cas d'une couche avant et après une illumination avec la lumière rouge sont presque identique (figure IV. 7).

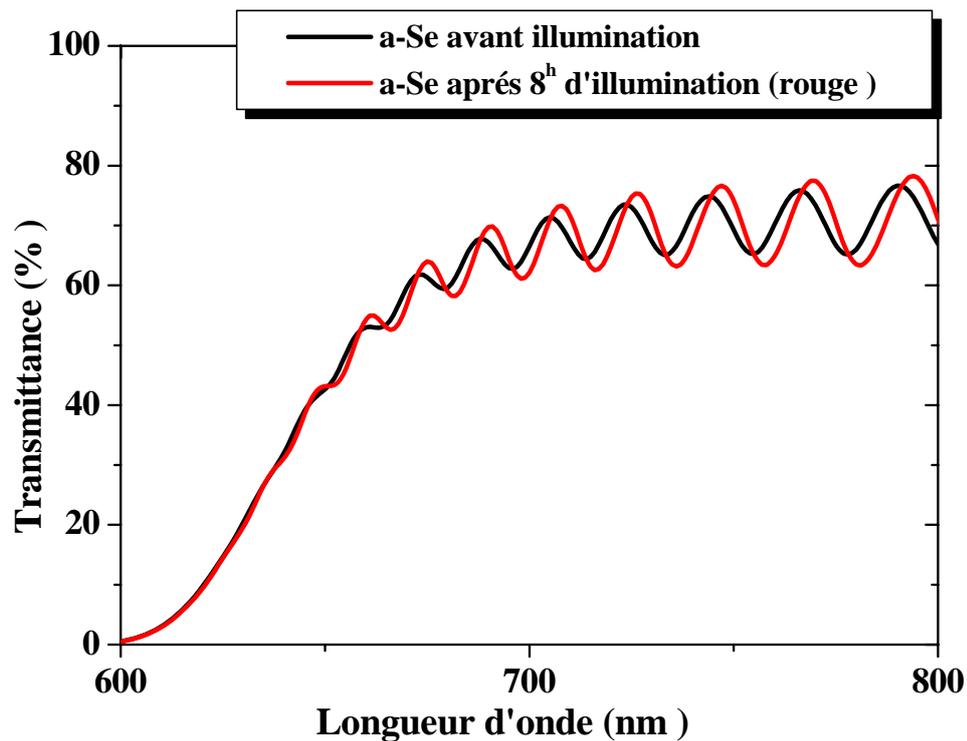


Fig. IV. 7 : Spectres de transmission d'une couche mince du a-Se avant et après illumination avec lumière rouge

IV.3. Analyse des spectres de transmission

IV.3.1. Gap optique

Nous avons analysé les spectres de transmission de différentes couches minces de a-Se obtenues avant et après illumination dans les conditions expérimentales précédentes. A partir de ces spectres nous avons déterminé : l'épaisseur des couches, l'indice de réfraction, le gap optique et l'énergie d'Urbach. L'ensemble des valeurs déduites de l'analyse des spectres de transmission sont résumées dans le **tableau IV. 1**.

Comme il a été mentionné dans le deuxième chapitre, le gap optique pour les différentes couches peut être obtenu en traçant $\sqrt{\alpha h\nu} = f(h\nu)$. Par extrapolation de la partie linéaire des courbes on obtient la valeur du gap optique. Sur la **figure IV. 8**, nous avons rapporté la variation de $\sqrt{\alpha h\nu}$ en fonction de $h\nu$ des couches de a-Se avant et après illumination avec la lumière bleue et blanche naturelle. D'après cette figure, il est clair de

constater une diminution du gap optique dans le cas du a-Se illuminé par la lumière blanche naturelle et bleu.

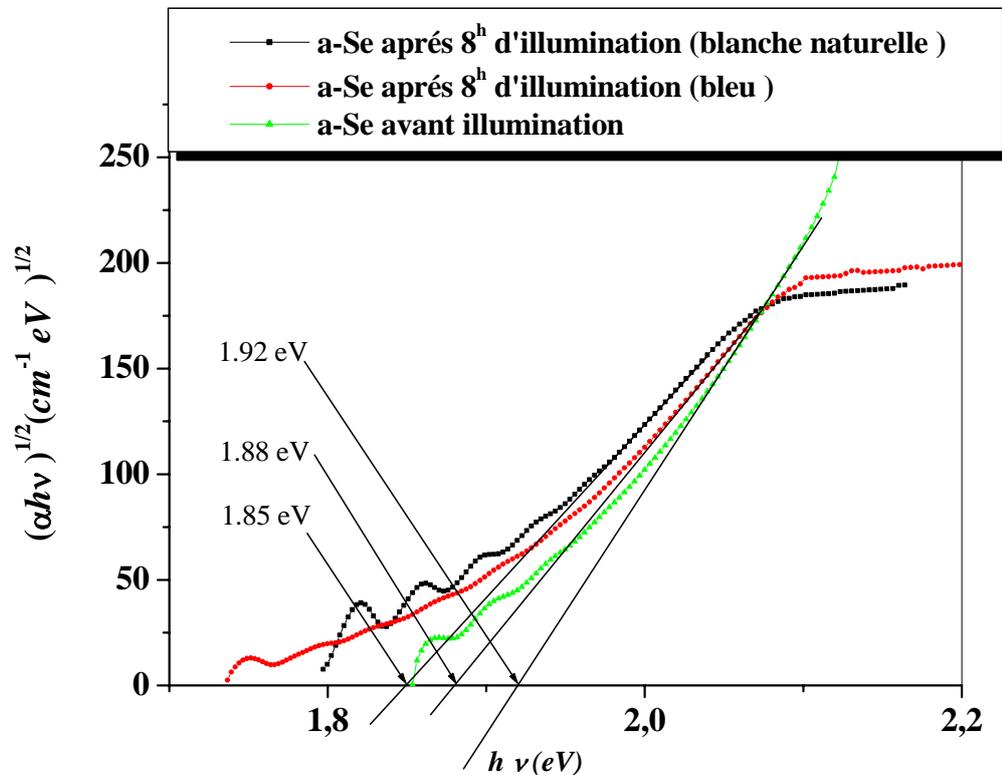


Fig. IV. 8 : Courbes $\sqrt{\alpha h\nu} = f(h\nu)$ du a-Se avant et après illumination avec la lumière blanche naturelle et bleu.

Ces courbes permettent le calcul du gap optique en utilisant la relation de Tauc. En effet, comme nous l'avons indiqué aux paragraphes précédents, que l'effet photodarkening est une augmentation de l'absorption c.-à-d. la diminution du gap optique. D'après la **figure IV. 8**, on constate une diminution du gap optique (voir tableau IV. 1) dans le cas de la couche a-Se illuminé par la lumière blanche naturelle. Ce résultat confirme l'existence de l'effet photodarkening. Notons que la couche du a-Se illuminé par la lumière bleu est plus susceptible et montre clairement cet effet photodarkening, en raison du rôle joué par l'énergie absorbé par la couche. Toutefois, la couche illuminée par la lumière rouge ne présente aucun effet photodarkening, ce qui met en évidence que cet effet dépend

fortement de la longueur d'onde de la lumière c.-à- d. la quantité d'énergie absorbée par la couche pour subir les changements photoinduits (photodarkening).

IV.3.2. Indice de réfraction

En vertu des relations de Kramers – Kroning qui suggèrent une liaison entre le coefficient d'absorption et l'indice de réfraction, une augmentation de l'absorption du matériau amorphe entraîne l'augmentation de son indice de réfraction. En clair, l'apparition d'un effet photodarkening implique un changement de l'indice de réfraction [86].

Les évolutions, en fonction de la longueur d'onde, de l'indice de réfraction des couches minces du a-Se avant et après illumination, par la lumière bleu et blanche naturelle, sont présentées sur la **figure IV. 9**. Ces variations montrent clairement que à 1100 nm, sans l'exposition à la lumière, l'indice de réfraction de la couche du a-Se et de l'ordre 2,98 valeur moindre que celle obtenu dans le cas de deux autres couches.

Dans le cas du a-Se illuminé par la lumière bleu, l'indice de réfraction est 3,06, valeur plus faible que celle du a-Se illuminé par la lumière blanche naturelle qu'est de l'ordre 3,21. Mais il faut noter que l'indice de réfraction du a-Se sans illumination ne peut pas aller à une saturation dans la gamme des grandes longueurs d'onde. Des spectres de transmission ont été obtenu dans la gamme jusqu'à 2500 nm, montrent que l'indice de réfraction du a-Se sans illumination sature à 2,88. D'autre part, dans les petites longueurs d'onde, on observe une augmentation brusque de l'indice de réfraction, en fonction de la longueur d'onde, de la couche du a-Se sans illumination.

Il est également remarquable que dans les grandes longueurs d'ondes l'indice de réfraction augmente avec une diminution du gap optique c'est l'effet photodarkening. Notons finalement que cette étude sur le changement de l'indice de réfraction du a-Se sous l'influence de la lumière (lumière bleu, blanche naturelle) nous informe de l'énergie qu'il est nécessaire d'appliquer pour produire un effet photodarkening dans le sélénium amorphe. Ce paramètre dépend fortement de la longueur d'onde d'illumination.

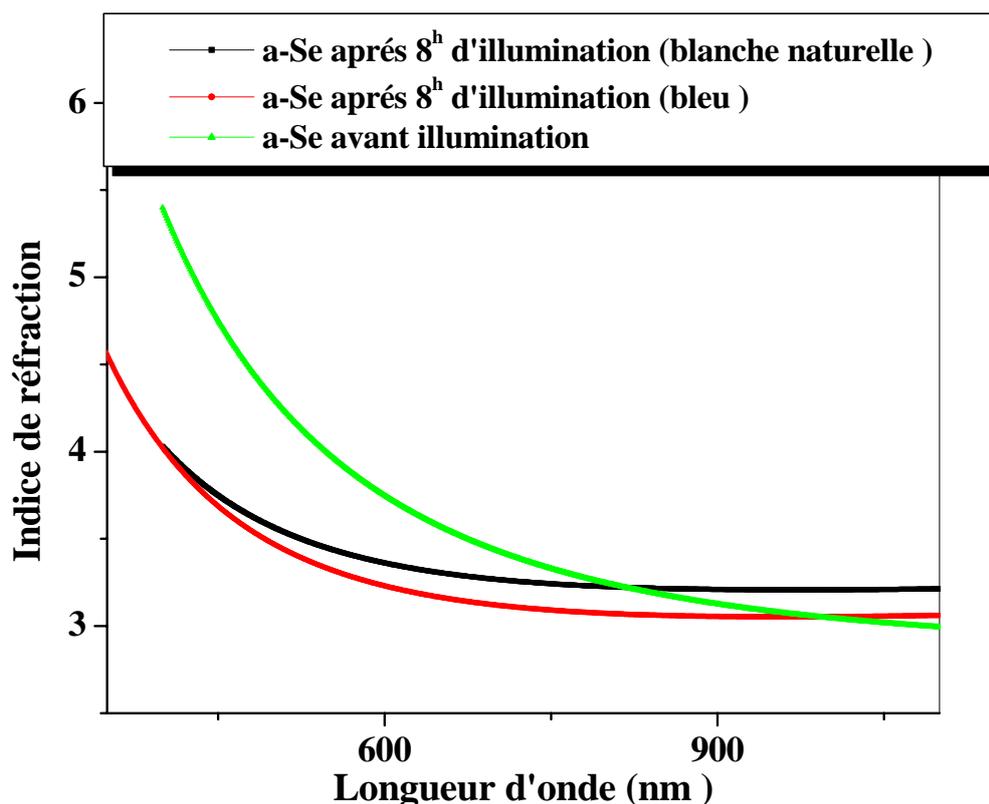


Fig. IV. 9: Variation de l'indice de réfraction en fonction de longueur d'onde du a-Se avant et après illumination avec la lumière blanche naturelle et bleu

IV.3.3. Désordre (Energie d'Urbach)

Comme déjà énoncé dans le premier chapitre, lorsque dans un matériau se produisent des variations de distance interatomique, de longueurs ou d'angles de liaison, il apparait ce qu'en l'appelle un désordre. Ce désordre est caractérisé par l'énergie d'Urbach (E_U).

A partir de la variation du coefficient d'absorption nous pouvons déduire la valeur de l'énergie d'Urbach. En effet, le coefficient d'absorption est lié au désordre par l'équation (II. 28) cité au deuxième chapitre. Donc nous avons calculé la largeur de queue E_U dans les couches du a-Se étudiées. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau (IV. 1).

Selon les résultats obtenus nous pouvons voir que le désordre dans nos couches augmente progressivement avec l'énergie absorbée. Par conséquent, cette augmentation du

désordre est accompagnée par une diminution du gap optique, donc la diminution du gap optique est contrôlée par l'augmentation du désordre dans nos couches. De plus, il est important de signaler que l'augmentation de l'indice de réfraction semble pourrait être expliqué par les valeurs obtenus du gap optique et du désordre.

Echantillon	d (μm)	n	E_g (eV)	E_u (eV)
a-Se sans illumination	3,35	2,98	1,92	0,248
a-Se avec lumière bleu	3,34	3,06	1,88	0,297
a-Se avec lumière blanche naturelle	3,33	3,21	1,85	0,402

Tableau (IV. 1) : valeurs de l'épaisseur, l'indice de réfraction, gap optique et l'énergie d'Urbach déterminées dans les différentes couches du a-Se

IV.4 Discussion

Les résultats obtenus dans cette étude nous indiquent clairement que les couches du a-Se illuminés par la lumière bleu et blanche naturelle, pour une période plus de six heures, présentent un changement photoinduit stable à température ambiante. Tandis que, cet effet est réversible dans le cas où le temps d'exposition à la lumière est moins de 5 à 6 heures. Le temps d'exposition joue un rôle important dans ce phénomène.

Si l'on se réfère à la littérature, nous pouvons constater que l'effet photoinduit n'est stable qu'à basse température. Les travaux de Nagels et al.[81-82] et de Tichy et al. [32] montrent que, dans le sélénium amorphe, cet effet est stable à 70K et disparaître à température ambiante, De plus, les valeurs du gap optique obtenus dans ce travail sont en parfait accord avec les valeurs obtenus dans les deux références [81, 82], comme le montre la **figure IV. 10**. Notons également les valeurs du gap optique de S. Chaudhuri [80], (dans

ce dernier le gap optique varie de 1,38 à 1,82 avec une épaisseur inférieure de $0,5 \mu\text{m}$), qui sont plus petites qu'à celles remportés dans notre étude. D'autre part, les résultats du gap optique présentés dans les travaux de Tan et al. [88] sont légèrement inférieure à celle de cette étude, tandis que l'indice de réfraction est plus petit.

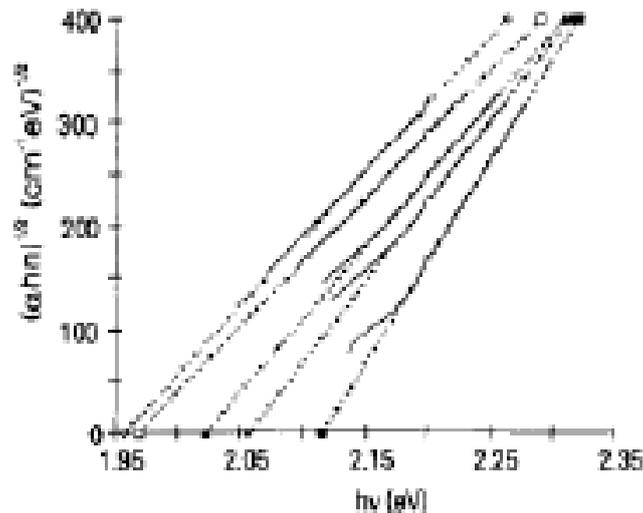


Fig. IV. 10 : les résultats obtenus dans les références [81] et [82]

La recherche effectuée sur l'effet photodarkening dans le sélénium amorphe au cours des dernières décennies est très diversifiée. Elle touche principalement des changements dans les propriétés optiques, mais on retrouve également d'autres travaux de recherche portant sur le phénomène de la photocristallisation [79, 84, 87].

Alors, l'exposition des couches minces du sélénium amorphe à la lumière (des longueurs d'onde bien précisées) entraîne un changement de la structure amorphe c.-à-d. le phénomène de la cristallisation qu'est observé dans cette étude. Toutefois cette cristallisation est stable dans la température ambiante et elle est irréversible après quelque mois.

Afin de permettre une comparaison rapide, nous avons présenté sur la **figure IV. 11**, des spectres de Raman pour des couches minces du a-Se après illumination par une lumière rouge (Laser) pendant des différentes périodes [3]. Ces résultats sont en bon accord avec nos résultats. L'apparition du pic à 230 cm^{-1} montre la formation des cristallites du a-Se. Notons que la réversibilité de ces changements lorsque le temps

d'illumination est moins que 6 heures est expliqué par le fait que les cristallites formées n'ont pas atteint le volume critique.

Notre étude a également abordé les changements photoinduits dans des couches minces du a-Se mais ces changements, en fonction des longueurs d'onde (bleu, blanche naturelle et rouge), sont accompagnés par une augmentation de l'indice de réfraction, donc il est probable que cette augmentation peut être attribué à la condensation des couches minces.

D'autre part, l'accroissement de l'énergie d'Urbach confirme l'élévation du désordre dans nos couches minces du a-Se. Par conséquent, il est fort possible que ce désordre peut être causé par la densité des défauts à l'interface des cristallites avec la matrice amorphe est suffisamment plus grande que la densité des défauts dans le volume de quelques cristallites avant qu'elles se cristallisent.

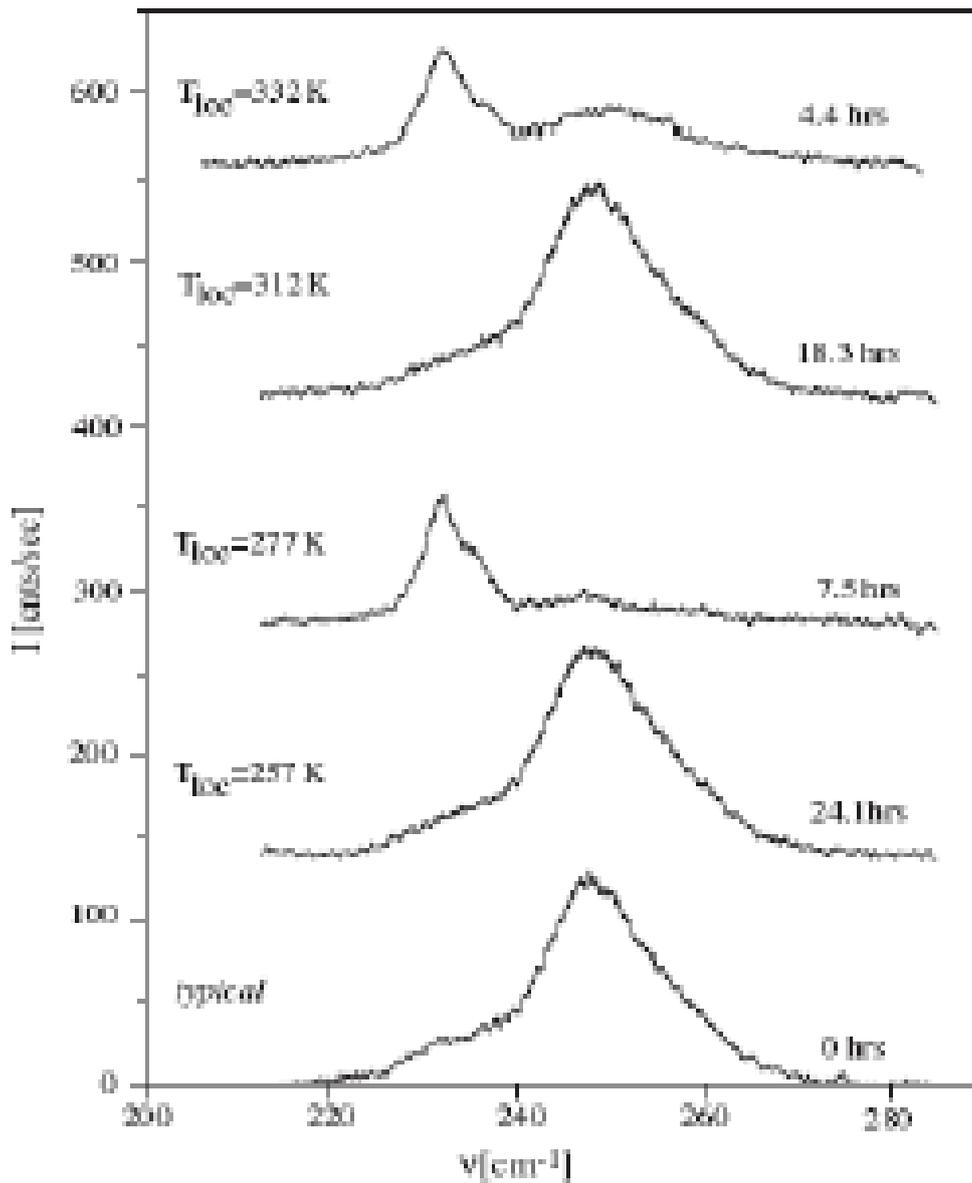


Fig. (IV. 11) : Spectres de Raman pour des couches minces du sélénium amorphe après illumination avec une lumière rouge (Laser) pendant des différentes périodes [3]

Comme nous l'avons déjà signalé au premier chapitre, les travaux de Benkhedir [13] montrent que, dans la technique transit time of flight (TTOF), la position énergétique de niveau de défaut (le défaut T) dans des couches minces du a-Se est profonde dans la bande interdite, et devient plus prononcée lorsque la couche est illuminée par la lumière blanche naturelle pendant un jour, cette position est comparée avec celle du a-Se avant illumination.

Alors, ces résultats peuvent être attribués au phénomène de cristallisation qu'est causé par le changement de valeurs des paramètres utilisé dans la technique TTOF présenté dans la référence [88]. Il est aussi possible que l'origine de la relaxation et l'étalement de la distribution de la position énergétique des centres de défauts vient du phénomène de cristallisation.

Notons finalement que les travaux de M. L. Benkhedir [13] et de R. E. Tallman [89] montrent que les changements photoinduits ne peut pas être observé à la température 35°C. Donc il est important de remarquer, que le taux de cristallisation à la température 42°C est presque nul à tous les valeurs du flux lumineux incident dans la référence [79].

IV.5. Conclusion

Nous nous sommes intéressés à l'étude des effets photoinduits dans le Sélénium amorphe pur. L'effet de la lumière de différentes longueurs d'onde (rouge, bleu et blanche naturelle) sur les propriétés optiques du a-Se pur a été étudié. La caractérisation optique par spectrophotomètre UV-Visible indique une diminution du gap optique et une augmentation d'indice de réfraction avec une accroissement du désordre dans le cas des couches illuminées par la lumières bleu et blanche naturelle, alors que les couches illuminées par la lumière rouge ne présente aucun changement des propriétés optiques. Ces résultats a permis de confirmer l'existence des effets photoinduits, précisément un effet photodarkening, dans ce matériau, ainsi que l'existence d'un phénomène de cristallisation.

Conclusion générale et perspectives

Les travaux de recherches que nous avons effectués dans le cadre de cette thèse avaient pour principaux objectifs l'étude et la caractérisation des états localisés dans la bande interdite du a-Se pur et dopé avec l'arsenic. Il est frappant de constater que même après de nombreuses études au cours des dernières décennies, certains aspects importants nécessitent encore d'être éclaircis.

Très souvent, l'étude des états localisés dans la bande interdite dans les matériaux amorphes est abordée par des mesures de photoconductivité transitoire, c'est par ce moyen qu'était évaluée jusqu'à présent la distribution en énergie des états localisés dans la bande interdite du a-Se. Donc, nous avons dans un premier temps, porté notre attention sur l'étude de l'effet de dopage avec l'arsenic (0.2 at. % et 0.5 at.) sur les propriétés électroniques des couches minces du a-Se, dans le but d'expliquer en premier lieu les changements de la densité des états localisés dans la bande interdite de ce matériau. En deuxième lieu, nous avons porté notre attention à l'explication de la diminution de la durée de vie des porteurs de charge (les trous).

L'influence de l'arsenic sur les propriétés électroniques du a-Se a été mise en évidence par l'utilisation des mesures de photoconductivité transitoire (TPC), les résultats obtenus montrent que le dopage du a-Se par l'arsenic introduit des changements importants dans la densité des états localisés dans la bande interdite du a-Se. Les résultats obtenus indiquent l'élimination des défauts peu profonds liés à la variation de l'angle dièdre (dihedral angle) dans les chaînes du a-Se. Alors, ces changements augmentent l'importance relative des niveaux de défauts profonds dans le Sélénium amorphe dopé avec l'arsenic et explique, ainsi, la diminution de la durée de vie des porteurs de charge (les trous).

Dans un second temps, l'étude de l'effet de la lumière sur les propriétés optiques du a-Se pur a permis de suggérer la présence des effets photoinduits (effet photodarkening). En effet, la caractérisation optique montre que les couches du a-Se illuminées par la lumière bleue et blanche naturelle présentent des changements photoinduits stables à température ambiante et un temps d'exposition à la lumière plus de 6 heures. Tandis que cet effet est réversible dans le cas où le temps d'exposition à la lumière est moins de 5 à 6 heures. Contrairement au cas des couches du a-Se illuminées par la lumière rouge, aucun effet photoinduit ne pu être détecté dans ce matériau. Ce qui met en évidence que cet effet dépend fortement de la longueur d'onde de la lumière incidente c.-à- d. la quantité

d'énergie absorbée par la couche pour subir les changements photoinduits. Cet effet peut être expliqué par un phénomène de cristallisation causé par l'illumination.

A l'issue de cette thèse, deux points essentiels méritent d'être développés :

- ✓ Les résultats obtenus sur le rôle de l'ajout de l'arsenic dans la matrice du a-Se sur la densité des états localisés dans la bande interdite peuvent être complétés par une étude plus performante de l'effet de l'arsenic et le chlore sur les propriétés électroniques du matériau étudié, cette étude nous permettra de déterminer des nouvelles alternatives pour améliorer la stabilité du a-Se, une thématique qui intéresse notre équipe de recherche actuellement.
- ✓ Le problème des effets photoinduits dans le Sélénium amorphe, et en particulier sa dépendance en longueur d'onde et le phénomène de cristallisation observé au cours de ce travail, reste un problème mal compris. Un effort fondamental s'impose donc aussi sur ce plan.

Références bibliographiques

- [1] J. Mort, Anatomy of Xerography (McFairland and Co., London, UK, (1989).
- [2] S. O. Kasap and J. R. Rowlands, J. Mater. Sci. : Mater. Electron. 11 (2000) 179-198.
- [3] A. Reznik, S.D. Baranovskii, O. Rubel, K. Jandieri, S. Kasap, Y. Ohkawa, M. Kubota, K. Tanioka, and J. Rowlands. J. Non-Cryst. Solids, 354, (2008) 2691.
- [4] S. Kasap, J.B. Frey, G. Belev, O. Tousignant, H. Mani, J. Greenspan, L. Laperriere, O. Bubon, A. Reznik, G. DeCrescenzo, K.S. Karim, and J.A. Rowlands. Sensors, 11(5), (2011) 5112.
- [5] J. Robertson, Can. J. Phys., 92, (2014) 553-560.
- [6] J. C. Shottmiller, M. D. Tabak, G. Lucovsky, and A. T. Ward, J. Non-Cryst. Solids 4, (1970) 88.
- [7] S. O. Kasap and C. Juhasz, Photogr. Sci. Eng. 26, (1982) 239.
- [8] M. D. Tabak and W. J. Hillegas, J. Vac. Sci. Technol. 9, (1971) 387.
- [9] C. Kittel, Physique de l'état solide, Edition Dunod, Paris (1998).
- [10] K. Laaziri, S. Kycia, S. Roorda, M. Chicoine, J. L. Robertson, J. Wang, and S. C. Moss. Phys. Rev. Lett. 82(17), (1999) 3460-3463.
- [11] W.H. Zachariasen, J. Am. Chem. Soc. 54, (1932) 3841.
- [12] N. F. Mott, Phil. Mag. 19, (1969) 835.
- [13] M. L. Benkhedir, Thèse de Doctorat, Université de Leuven (2006).
- [14] D. Weaire and M. E. Thorpe, Phys. Rev. B 4, (1971) 2508.
- [15] D. Weaire and M. E. Thorpe, Phys. Rev. Lett. 26, (1971) 1541.
- [16] P.W. Anderson, Phys. Rev. B109, (1958) 1492.
- [17] M. L. Theye, Revue de Physique Appliquée, 12, (1977) 725.
- [18] S. R. Elliott, Physics of amorphous materials (Longman, Essex, 1990).
- [19] P. W. Anderson, Phys. Rev. Lett. 34, (1975) 953.
- [20] R. A. Street and N. F. Mott, Phys. Rev. Lett. 35, (1975) 1293.
- [21] M. Kastner, D. Adler, and H. Fritzsche, Phys. Rev. Lett. 37, (1976) 1504.
- [22] R. A. Street, in "Electronic Phenomena in Non-Crystalline Semiconductors" (Proceeding of ICALS 6, Part A), edited by B. T. Kolomiets (Nauka, 1976) 116.
- [23] G. J. Adriaenssens, Phil. Mag. B 62, (1990) 79.
- [24] N. Thoge, T. Minami, Y. Yamamoto and M. Tanaka, J. Appl. Phys. 51, (1980)

- 1048.
- [25] N. Thoge, H. Matsuo and T. Minami, *J. Non-cryst. Solids*, 89, (1987) 809.
- [26] D. Adler and E. J. Yofa, *Phys. Rev. Lett.* 36, (1976) 1197.
- [27] Mihai A. Popescu *Non-Crystalline Chalcogenides* (Kluwver Academic Publishers, 2000).
- [28] H. Richter. *J. Non-Cryst. Solids* 8-10, (1972) 388.
- [29] R.Kaplow. T. A. Rowe. B. L. Averbach. *Phys. Rev.* 168, (1968) 1068.
- [30] G. Lucovsky, in *The physics of selenium and tellurium*, Ed by E. Gerlach and P. Grosse, (Springer Verlag, Berlin, 1979) 210.
- [31] E. A. Davis, *Electronic and Structural Properties of Amorphous Semi-conductors*, Eds. P. G. L. Lecomber, J. Mort, (Academic press, N. Y. London, 1973) 444.
- [32] L. Tichy, H. Ticha, P. Nagels, E. Sleetckx and R. Callaerts, *Materials Letters* 26 (1996) 279-283.
- [33] E. A. Davis, *J. Non-Cryst. Solids* 4, (1970) 107.
- [34] B. Vanhuysse, W. Grevendonk, G. J. Adriaenssens and J. Dauwen, *Phys. Rev. B* 35, (1987) 9298.
- [35] S.R. Elliott. *J. Non-Cryst. Solids*, 81, (1986)71.
- [36] V. Lyubin, T. Tada, M. Klebanov, N.N. Smirnova, A.V. Kolobov, and K. Tanaka. *Mat. Lett.* 30, (1997) 79.
- [37] K. Tanaka. *J. Non-Cryst. Solids*, 35, (1980) 1023.
- [38] M. L. Benkheldir, M. Brinza, J. Willekens, K. Haenen, M. Daenen, M. Nesladek, and G. J. Adriaenssens, *J. Optoelectron. Adv. Mater* 7, (2005) 2223.
- [39] A. Reznik, B.J.M. Lui, J.A. Rowlands, S.D. Baranovskii, O. Rubel, V. Lyubin, M. Klebanov, S.O. Kasap, Y. Ohkawa, T. Matsubara, K. Miyakawa, M. Kubota, K. Tanioka, and T. Kawai. *J. Appl. Phys.* 100, (2006) 113506.
- [40] P. Nagels, in *Physics and Applications of Non-Crystalline Semiconductors in Optoelectronics*, Eds. A. Andriesh and M. Bertolotti, Kluwer, Dordrecht, (The Netherlands 1997) 109.
- [41] C. K. Wong, G. Lukovsky and J. Bernholc, *J. Non-Cryst. Solids* 97-98, (1987) 1171.
- [42] K. Koughia, Z. Shakoor, S. O. Kasap and J. M. Marshall, *J. Appl. Phys.* 97, (2005) 033706.
- [43] S. O. Kasap and C. Juhasz, *J. Phys. D* 18, (1985) 703.
- [44] W. E. Spear, *Proc. Phys. Soc. B* 70, (1957) 669.

- [45] M. Abkowitz, *Phil. Mag. Lett.* 58, (1988) 53.
- [46] D. Vanderbilt and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* 23, (1981) 2596
- [47] M. L. Benkhedir, M. Mansour, F. Djefaflija, M. Brinza, and G. J. Adriaenssens, *Phys. Status Solidi B* 246, N° 8, (2009) 1841- 1844.
- [48] S. O. Kasap, K. V. Koughia, B. Fogal, G. Belev, and R. E. Johanson, *Semiconductors* 37, (2003) 789.
- [49] H. Belgacem, A. Merazga et C. Longeaud, *Semicond. Sci. Technol.* 20, (2005) 56-61.
- [50] H. Villavicencio Garcia, M. Hernandez Vélez, O. Sanchez Garrido, J. M. Martinez Duart, J. Jiménez, *Solid State Electronics*. Vol. 43, (1999) 1171-1175.
- [51] N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford (1979).
- [52] S. M. Ryvkin, *Photoelectric Effect in Semiconductors* (New York : consultant Bureau, 1964).
- [53] H.M. BRANZ, A. YELON, B. MOVAGHAR, *Physics of meyer-Nedel rule in amorphous silicon. Material research society symposium proceedings* 336, (1994) 159.
- [54] L. A., HAMEL, W. CHAO CHEN, A. YELON, *Monte-Carlo simulation Meyer-Nedel effect on carrier time-of-flight in a-Si:H. J. Non- Cryst. Solids* 220, (1997) 254-260.
- [55] E.A. SCHIFF, *Drift-mobility measurements and mobility edges in disordered silicons. J. Phys.: Condens. Matter* 16, (2004) S5256-S5275
- [56] T. Tiedje and A. Rose, *Solid St. Comm.* 37, (1981) 49.
- [57] J. Orenstein and M. Kastner, *Phys. Rev. Lett.* 46, (1981) 1421.
- [58] J. M. Marshall, J. Berkin an C. Main, *Phil. Mag. B* 56, (1987) 641
- [59] T. Tauc, *Amorphous and Liquid Semiconductors*, (Plenum Press, New York 1974).
- [60] D. Redfield, *Solid State Commun.* 44, (1982) 1374.
- [61] R. Swanepoel, *J. Phys. E : Sci. Instrum.* 16, (1983) 1214.
- [62] M. L. Benkhedir, M. Brinza, and G. J. Adriaenssens, *J. Phys.: Condens. Matter* 16, (2004) S5253.
- [63] N. Qamhieh, M. Benkhedir, M. Brinza, and G. J. Adriaenssens, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 7, (2005) 1781.
- [64] E. V. Emelianova, M. L. Benkhedir, M. Brinza, and G. J. Adriaenssens, *J. Appl.*

- Phys. 99, (2006) 083702.
- [65] M .L. Benkhedir, M. Brinza, G. J. Adriaenssens, and C. Main, J. Phys.: Condens. Matter 20, (2008) 215202.
- [66] G. J. Adriaenssens and M. L. Benkhedir, J. Non-Cryst. Solids 354, (2008) 2687.
- [67] G. J. Adriaenssens Such light-soaking effect is described for As_2Se_3 , Philos. Mag. B 62, (1990) 79.
- [68] J. M. Marshall, Philos. Mag. B 80, (2000) 1705.
- [69] G.J. Adriaenssens, G. Seynhaeve, and S. De Greef, J. Non- Cryst. Solids 77, (1985) 1187.
- [70] M. L. Benkhedir, M. S. Aida, and G. J. Adriaenssens, J. Non-Cryst. Solids 344, (2004) 193.
- [71] G. Seynhaeve, G. J. Adriaenssens, and H. Michiel, Solid State Commun. 56, (1985) 323.
- [72] J. M. Marshall and C. Main, in: Nanosturctured Materials for Advanced Technological Applications, edited by J. P. Reithmaier, P. Petkov, W. Kulisch, and C. Popov, NATO Science Ser. B, Physics and Biophysics (Springer, Dordrecht, 2009) 49.
- [73] N. Qamhieh, J. Willekens, M. Brinza, and G. J. Adriaenssens, J. Phys.: Condens. Matter 15, (2003) L631.
- [74] B.T. Kolomiets and V.M. Lyubin. Mat. Res. Bull. 13, (1978) 1343.
- [75] A.V. Kolobov. J. Non-Cryst. Solids, 164, (1993) 1159.
- [76] S. Kasap and P. Capper. Handbook of Electronic and photonic Materials, Springer, (2006) 565.
- [77] K. Tanaka and K. Shimakawa. Amorphous Chalcogenide semiconductors and Related Materials. Springer. LLC (2011) 141.
- [78] N. Terakado and K. Tanaka. J. Non-Cryst. Solids, 351, (2005) 54.
- [79] J. Dresner and G.B. Stringfellow. J. Phys. Chem. Solids, 29, (1968) 303.
- [80] S. Chaudhuri, S.K. Biswas, A. Choudhury, and K. Goswami. J. Non-Cryst. Solids, 46, (1981) 171.

- [81] P. Nagels, E. Sleetckx, R. Callaerts, E. Márquez, J.M. González, and A.M. Bernal-Oliva. *Solid State Commun.* 102, (1997) 539.
- [82] P. Nagels, E. Sleetckx, R. Callaerts, and L. Tichy. *Solid State Commun.* 94, (1995) 49.
- [83] A.V. Kolobov, H. Oyanagi, K. Tanaka, and Ke Tanaka. *J. Lumin.* 66, (1996) 174.
- [84] A. Reznik, S.D. Baranovskii, M. Klebanov, V. Lyubin, O. Rubel, and J.A. Rowlands. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 20, (2009) 111.
- [85] S. Abbaszadeh, K. Rom, O. Bubon, B.A. Weinstein, K.S. Karim, J.A. Rowlands, J.A. Rowlands, A. Reznik, *Journal of Non-Crystalline Solids* 358, (2012) 2389-2392.
- [86] Jerzy Zazycki, *matériau science and technology, volume 9 : Glasses and amorphous materials.* VCH, New York (1991).
- [87] C. Allen, G. Belev, R. Johanson, and S. Kasap. *J. Vac. Sci. Technol., A*, 28, (2010) 1145.
- [88] W.C. Tan, G. Belev, K. Koughia, R. Johanson, S.K. O'Leary, and S. Kasap. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 18, (2007) 429.
- [89] R.E. Tallman, B.A. Weintein, A. Reznik, M. Kubota, K. Tanioka, and J.A. Rowlands. *J. Non-Cryst. Solids*, 354, (2008) 4577.

Effect of As alloying on the valence band tail states in a-Se

Mohammed L. Benkhedir^{*1}, Fahima Djefafli¹, Mohammed Mansour¹, and Naser Qamhieh²

¹ Laboratoire de Physique Appliquée et Théorique, Université de Tébessa, Tébessa 12000, Algeria

² Physics Department, United Arab Emirates University, P. O. Box 17551, Al Ain Abu Dhabi, United Arab Emirates

Received 1 August 2009, revised 9 October 2009, accepted 15 October 2009

Published online 12 February 2010

PACS 61.72.up, 71.23.Cq, 71.55.Ht, 73.50.Pz

* Corresponding author: benkhedir@gmail.com, Phone: +00 213 37 78 46 26, Fax: +00 213 37 78 46 26

Transient photocurrent (TPC) measurements have been carried out on evaporated a-Se doped with either 0.2% or 0.5% of As and compared with analogous measurements on undoped and Cl doped a-Se. These measurements show that As doping of a-Se suppresses the shallow defects linked to the dihedral angle variations in a-Se chains,

and makes the valence band tail states distribution steeper. These changes in the a-Se density of states increase the relative importance of the deep defect levels in As-doped a-Se and thus explain the widely reported hole lifetime shortening with As addition.

© 2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

1 Introduction Amorphous selenium (a-Se) was widely used as the photo-active layer in the first xerographic copiers [1] and has been a model system for the charged defects with negative effective electron correlation energy, the so-called negative-U centers that are characteristic for the chalcogenide semiconductors [2]. More recently a-Se layers have become good candidates as photosensitive material for direct conversion X-ray imaging [3].

The pure a-Se is not very stable, and easily crystallizes under room conditions because it has a low glass transition temperature of some 40 °C. To avoid this problem, stabilized a-Se, which contains 0.2–0.5 % As and 10–20 ppm Cl, is used instead. The three-fold coordinated As atoms will link chains of two-fold coordinated Se atoms, thus raising the glass transition temperature to 60–70 °C. However, alloying a-Se with those small quantities of As leads to an undesirable decrease in the hole lifetime [4,5]. It was subsequently observed that this unfavorable effect could be countered through the addition of Cl in the 10–20 ppm range [5,6].

In the literature it is widely assumed that the hole lifetime decrease is due to a new hole trap introduced by the addition of small amounts of As [5,7]. However, there is no

experimental evidence for the actual existence of such extra hole trap, nor is there much information available on the precise changes in the density of localized density of states (DOS) that reduces the hole lifetime in As-doped a-Se. In the last few years, the DOS in the undoped a-Se has been studied and clarified using, mainly, the photoconductivity in both steady-state and transient modes [8–11]. The bandgap of a-Se is around 2.0 eV, and the Fermi level is pinned in the middle of the gap. The DOS consists of two more or less exponential band tails, on which two pairs of defect levels are superimposed. Two shallow neutral defect levels, one on either side of the gap, are located about 0.2 eV from the band edges; the remaining two are charged ones at about 0.45 eV from the band edges. While these latter ones have been shown to correspond to the thermal transitions involving the a-Se negative-U centers [8], the former ones can be linked to local distortions of the dihedral bonding angle along a Se chain [12]. In a recent study [13] it was seen that a-Se doping with 12.5 ppm of Cl did not disturb that defect structure, but that 67 ppm of Cl did reduce the density of the shallow centers below observability. In this work we will explore the changes that As doping introduces in the a-Se DOS and try to arrive at a reasoned explanation for the observed hole lifetime decrease.

© 2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

2 Experimental techniques Standard transient photoconductivity (TPC) was used for 0.2 % and 0.5 % As-doped a-Se cells with co-planar interdigitated gold electrodes on Corning 7059 glass substrates. 10 to 20 μm a-Se layers were thermally evaporated. A Pulsed nitrogen laser provided a nanosecond light flash for the transient experiments. Further details on experimental techniques and instrumentation may be found in the references [8-11] cited above.

3 Results

Figure 1 shows a set of TPC traces with 230 V applied, measured at different temperatures. At all temperatures, the current traces show a similar dual behaviour in the time domain. At times up to $\sim 10^{-5}$ s the current decays roughly as $t^{-0.5}$, while for longer times the overall current decay more or less follows a t^{-1} law. (The 294 K trace deviates from this t^{-1} behavior for unknown reasons – it possibly was measured in a light-soaked state [14].) In the t^{-1} part of the traces, a broad depression can be identified from a slight change of the current slope around 10^{-4} s. This depression shifts to longer times with decreasing temperature. Similar depressions in the TPC current, be it a bit more pronounced on the average, have also been resolved in the neighbourhood of 10^{-4} s in previous undoped and Cl-doped a-Se studies. It is important to point that the TPC traces for these samples are, nevertheless, different from the ones measured for undoped a-Se, where overall current decays as t^{-1} s, and wich show two depressions, one of them around 10^{-6} s [11]. On the other hand, the traces of Fig. 1 are very similar to the ones measured on 67 ppm Cl-doped a-Se.

A set of TPC traces measured, with 100 V applied, at different temperatures, is shown in Fig.2. These traces are remarkably different from the ones measured with 0.2 % As-doped samples or the undoped ones. The overall current decay is very slow with an average slope according to $t^{-0.3}$ at all temperatures. In addition, there is a very pronounced kink/depression in the curves in the neighbourhood of 10^{-4} s. Figure 3 shows TPC traces from a 0.5 % As-doped sample at 100 °C under three different applied fields. The time position of the depression is observed to be field-dependent.

4 Analysis and discussion Since the hole mobility is more than 30 times larger than electron mobility in a-Se or lightly As-doped a-Se [4, 15], TPC is dominated by the hole current. In other words, the currents measured in this work are hole currents. Their time dependence is controlled by the multiple-trapping process in the DOS at the valence band side of the gap of a-Se. It is well-known from earlier experiments and simulations [16] that dips in TPC curves point to the presence in the DOS of trapping levels

with equal or higher density than the surrounding tail states. The depressions seen around 10^{-4} s in Figs. 1 and 2, are, therefore, the signature of a hole trap level above the valence band edge. In analogy with our previous results for

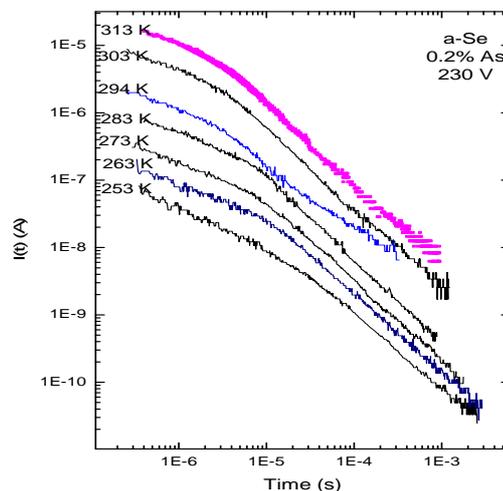


Figure 1 TPCs after pulsed excitation at indicated temperatures and voltage of a 0.2% As-doped a-Se sample. Individual curves have been offset for clarity

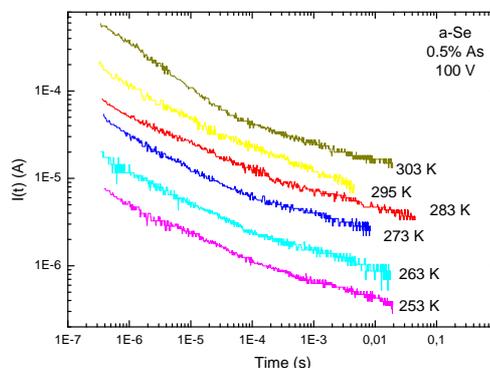


Figure 2 TPCs after pulsed excitation at indicated temperatures and voltage of a 0.5% As-doped a-Se sample. Individual curves have been offset for clarity.

pure and Cl-doped a-Se [8-13], this trap can be linked to the D^- level of the negative-U centers.

Figure 4 shows t^* , the position in time of the depression, as a function of temperature for the two doping concentrations that were studied. From this temperature dependence of t^* , an estimate for the energy level position E^* and the

attempt-to-escape frequency ν of the trap can be obtained according to the equation:

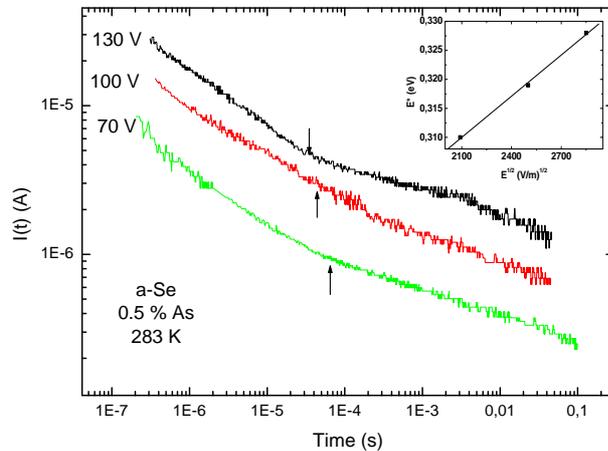


Figure 3 TPCs after pulsed excitation at constant 283 K and indicated voltages of a 0.5% As-doped a-Se sample. Individual curves have been offset for clarity. The inset shows the defect level energy position vs. the square root of the applied field.

$$t^* = \nu^{-1} \exp(E^*/kT) \quad (1)$$

From the linear regression lines through the $\log t^*$ vs. $1/T$ data in Fig. 4, the parameters values $E^* = 0.40 \pm 0.05$ eV and $\nu \approx 2.5 \times 10^{11}$ Hz are deduced for 0.2% As-doped samples, and $E^* = 0.33 \pm 0.02$ eV with $\nu \approx 10^{10}$ Hz for the 0.5% As-doped ones. The result for the 0.2% As-doped samples agrees well with the known position of the D^- level in pure a-Se. It is safe, therefore, to again ascribe this TPC feature to the thermally accessible level of D^- , the negatively charged Se dangling bond. On the other hand, 0.5% As-doped samples show a shallower energy position for the defect with a smaller attempt-to-escape frequency. However, we still believe that this defect level can be assigned to the D^- center in 0.5% As-doped a-Se for the following reasons:

- 1) Given that not just a-Se [2] but also a- As_2Se_3 [14] and a- As_2Se_4 [17] are negative-U materials, the addition of 0.5 at. % of As to a-Se should not interfere with the negative-U character of the material, hence with the presence of the D^- level.
- 2) The position of the kink in the 0.5% TPC curves is field dependent as shown in Fig. 3, which indicates that this defect is a charged one. Fitting this dependency to the Pool-Frenkel relationship, the

data give a Pool-Frenkel coefficient $\beta = 2.7 \times 10^{-5}$ eV/(V/m) $^{1/2}$, which is in good agreement with the value deduced in [18] for the D^- level in undoped a-Se.

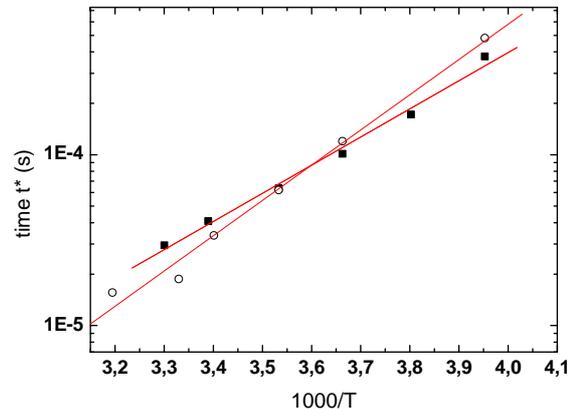


Figure 4 Temperature dependence of t^* , the characteristic time of the dip, in 0.2% As-doped samples (open circles), and in 0.5% As-doped samples (full squares). The lines are linear fits through the data.

- 3) The dip around 10^{-4} s in the TPC currents from 0.5% As-doped samples is rather pronounced in comparison with the corresponding features in other a-Se samples. This fact suggests that in this case the defect density protrudes more above the exponential background density. In such case, the characterizing t^* position of the dip shifts to earlier times [19]. That the D^- level would appear more prominent in the DOS of the 0.5% As-doped samples further agrees with the observed slow current decay according to $\sim t^{-0.3}$. Indeed, such slow decays are observed for steeply decreasing DOS distributions [16]. With a DOS background that decreases faster, an unchanged D^- density would become more prominent.

In summary, we believe that the resolved DOS structure for the 0.5% As-doped samples still relates to the Se D^- center. Precisely what As-induced structural changes cause the apparent shift in its energy position cannot be deduced from TPC data.

It should also be noted here that Eq. (1) describes the release of trapped carriers from a trap at energy E^* , while the dip in the TPC curves is the result of both trapping and release events involving the trap. The above numerical values of E^* will, therefore, underestimate the actual depth of

the trap to some extent as shown recently by the late Joe Marshall [20].

Whereas the discussion has dealt so far with the observed feature that relates to the D^- center, the absence of a similar dip in the TPC curves at earlier times also deserves to be clarified. Indeed, in pure a-Se [11], and in 12.5 ppm Cl-doped a-Se [13], there is a dip around 10^{-6} s, that is the signature of a shallow neutral defect linked to the dihedral angle variations in Se chains. The absence of that type of defect in the As-doped samples fits in with the fact that the As cross-links the Se chains, thereby making them shorter and making dihedral angle variations less probable. The same effect was in fact observed with the more highly Cl-doped samples where the increased density of cross-linking Se^{3+} centers similarly shortened the Se chains and suppressed the dihedral-angle defect [13]. At the same time, the cross-linking makes the material more rigid, which in turn may be the reason for the steeper band tail energy distribution.

Finally, the issue of the hole lifetime reduction upon As doping of a-Se may be addressed. We have observed that As doping suppresses the set of shallow defects, some 0.2 eV from the band edges, that is present in pure a-Se. Since those defects have a density that exceeds the background density (otherwise TPC would not reveal them), suppression of those defects automatically means that carriers will – on average – be trapped deeper in the material that misses those shallow traps. Deeper trapping of the holes will be seen as a reduction of the hole lifetime. The steepening of the band tails suggested above for the 0.5% As-doped samples would have a similar effect. A decrease of the characteristic width of the band tail distribution increases the relative importance of the D^- defect level and the mid-gap states [21] for hole trapping and could explain the hole lifetime shortening without the need for a newly created defect center.

5 Conclusion The As doping of a-Se introduces important changes in its DOS. TPC measurements show that these changes include the suppression of the shallow defects linked to the dihedral angle variations in a-Se chains, and a steeper valence band tail states distribution. These changes increase the relative importance of the deep defect levels in As-doped a-Se and thus explain the widely reported hole lifetime shortening with As addition.

Acknowledgements The authors wish to thank Professor G. J. Adriaenssens for helpful discussion.

References

- [1] M. A. Popescu, Non-crystalline Chalcogenides (Kluwer, Dordrecht, 2000), p. 302.
- [2] M. Kastner, D. Adler, and H. Fritzsche, Phys. Rev. Lett. **37**, 1504 (1976).
- [3] S. O. Kasap and J. A. Rowlands, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. **11**, 179 (2000).
- [4] J. C. Shottmiller, M. D. Tabak, G. Lucovsky, and A. T. Ward, J. Non-Cryst. Solids **4**, 88 (1970).
- [5] S. O. Kasap and C. Juhasz, Photogr. Sci. Eng. **26**, 239 (1982).
- [6] M. D. Tabak and W. J. Hillegas, J. Vac. Sci. Technol. **9**, 387 (1971).
- [7] S. O. Kasap, K. V. Koughia, B. Fogal, G. Belev, and R. E. Johanson, Semiconductors **37**, 789 (2003).
- [8] M. L. Benkhedir, M. Brinza, and G. J. Adriaenssens, J. Phys.: Condens. Matter **16**, S5253 (2004).
- [9] N. Qamhieh, M. Benkhedir, M. Brinza, and G. J. Adriaenssens, J. Optoelectron. Adv. Mater. **7**, 1781 (2005).
- [10] E. V. Emelianova, M. L. Benkhedir, M. Brinza, and G. J. Adriaenssens, J. Appl. Phys. **99**, 083702 (2006).
- [11] M. L. Benkhedir, M. Brinza, G. J. Adriaenssens, and C. Main, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 215202 (2008).
- [12] G. J. Adriaenssens and M. L. Benkhedir, J. Non-Cryst. Solids **354**, 2687 (2008).
- [13] M. L. Benkhedir, M. Mansour, F. Djefafli, M. Brinza, and G. J. Adriaenssens, Phys. Status Solidi B **246**, 1841 (2009).
- [14] Such light-soaking effect is described for As_2Se_3 in G. J. Adriaenssens, Philos. Mag. B **62**, 79 (1990).
- [15] S. O. Kasap and C. Juhasz, J. Phys. D, Appl. Phys. **18**, 703 (1985).
- [16] J. M. Marshall, Philos. Mag. B **80**, 1705 (2000).
- [17] G. J. Adriaenssens, G. Seynhaeve, and S. De Greef, J. Non-Cryst. Solids **77**, 1187 (1985).
- [18] M. L. Benkhedir, M. S. Aida, and G. J. Adriaenssens, J. Non-Cryst. Solids **344**, 193 (2004).
- [19] G. Seynhaeve, G. J. Adriaenssens, and H. Michiel, Solid State Commun. **56**, 323 (1985).
- [20] J. M. Marshall and C. Main, in: Nanostuctured Materials for Advanced Technological Applications, edited by J. P. Reithmaier, P. Petkov, W. Kulisch, and C. Popov, NATO Science Ser. B, Physics and Biophysics (Springer, Dordrecht, 2009), p. 49.
- [21] N. Qamhieh, J. Willekens, M. Brinza, and G. J. Adriaenssens, J. Phys.: Condens. Matter **15**, L631 (2003).

Photoinduced changes in amorphous selenium¹

F. Djefalia, C. Mebarkia, A. Hafdallah, M.L. Benkhedir, and A. Belfedal

Abstract: Photoinduced phenomena in thin films of amorphous selenium (a-Se) have been a subject of intensive researches so far. Thin films of a-Se were deposited on corning glass by thermal evaporation, with several thicknesses. The influence of light exposure, with different colors (blue or red or natural white light), on the optical and structural properties of a-Se thin films was carried out by using ultraviolet–visible transmittance spectroscopy. It was found that the gap of the samples illuminated with blue and natural white light at room temperature shifts to lower energies. This photodarkening is stable at room temperature and is irreversible even after several days. On the other hand the photodarkening in the samples illuminated with red light is much smaller than that for samples illuminated with blue and natural white light. The photodarkening is accompanied by an increase in the refractive index. These results are discussed with results, previously obtained, about the photoinduced changes of the negative-U centers in, T^- and T^+ , studied using time-of-flight (TOF) traces recorded on samples prepared in the same conditions. These TOF measurements show that the defect level T^- at 0.4 eV above the valence band edge shifts to 0.5 eV under illumination with white light at room temperature. This effect is not seen if the illumination is done at 35 °C. These phenomena are attributed to nanocrystallization in the a-Se films.

PACS Nos.: 81.40.Tv.

Résumé : Les phénomènes photo-induits dans des films de sélénium amorphe (a-Se) ont fait l'objet de recherches intensives jusqu'à maintenant. Nous déposons par évaporation thermique des films minces de plusieurs épaisseurs de a-Se sur substrat de verre. Utilisant la spectroscopie par transmittance UV–visible, nous étudions l'effet de l'exposition à la lumière de différentes couleurs (bleu ou rouge ou blanc) sur les propriétés optiques et structurales des films de a-Se. Nous observons un déplacement du gap vers des énergies plus basses dans les échantillons éclairés à la lumière bleue ou blanche à la température de la pièce. Ce photo-noircissement est stable à la température de la pièce et est irréversible même après plusieurs jours. D'un autre côté, le photo-noircissement dans les échantillons éclairés à la lumière rouge est beaucoup plus faible. Le photo-noircissement s'accompagne d'une augmentation de l'indice de réfraction. Nous comparons nos résultats avec des résultats obtenus précédemment sur les changements de photo-noircissement de centres U négatifs dans T^- et T^+ , étudiés par temps de vol (TOF) sur des échantillons préparés de façon similaire. Ces mesures TOF montrent que le niveau défaut T^- à 0.4 eV au dessus du seuil de la bande de valence subit un déplacement de 0.5 eV sous illumination par lumière blanche ou bleue à la température de la pièce. Nous n'observons pas cet effet si l'illumination est à 35 °C, ce qui est attribué à une nano-cristallisation dans les films de a-Se. [Traduit par la Rédaction]

1. Introduction

Amorphous chalcogenide films are known to exhibit a number of photoinduced phenomena [1–5], because of their structural flexibility (low coordination of chalcogens) and their high-lying lone-pair p states in their valence bands, they are susceptible to light-induced changes [6]. Photocrystallization in a-Se was first studied by Dresner et al. [7], while a study of the optical gap in function of a-Se films with different treatment temperatures was done by Chaudhuri et al. [8]. These effects have been extensively studied recently, partly as an interesting subject for fundamental research in the field of amorphous materials, and partly due to potential applications. The most prominent photoinduced effect in these materials is so-called photodarkening that is the shift of the optical absorption edge to lower energies. It is widely accepted that this phenomena is related to several changes in structural and optical properties [6, 9, 10].

Recently, a-Se has regained importance because it is used as an excellent photosensitive material in active matrix flat imagers for

digital X-ray imaging and in high sensitivity video tubes for optical imaging cameras [11–13]. The photoinduced effects in a-Se have been studied during the last two decades [14–17]. These studies have shown that the photo-darkening in a-Se is stable and observable only well below room temperature (70 K). However, it has been shown that the a-Se undergo strong photoinduced changes in defect structure when exposed to ambient room lighting and temperature. Those changes, consisting of a shift of the defects to deeper energies and a possible increase of their density, are stable at room temperature. These effects were partially recovered by annealing the sample at the glass transition temperature [18]. Very recently it was shown that photodarkening components (reversible and irreversible) were observed in evaporated a-Se thin films [19]. Furthermore, it is remarkably reported, that the photo-induced changes never happen at about 35 °C [11]. The same observation is mentioned in ref. 20.

Although several studies on the photoinduced changes in a-Se were done as described previously, there is a lack of data about the

Received 25 October 2013. Accepted 8 January 2014.

F. Djefalia. Laboratoire de Physique Appliquée et Théorique, L P A T, Université de Tébessa, Tébessa12000, Algérie; Laboratoire des couches minces et interfaces, université de Constantine 1, Constantine, Algérie.

C. Mebarkia and M.L. Benkhedir. Laboratoire de Physique Appliquée et Théorique, L P A T, Université de Tébessa, Tébessa12000, Algérie.

A. Hafdallah. Laboratoire des couches minces et interfaces, université de Constantine 1, Constantine, Algérie.

A. Belfedal. Laboratoire de Physique des Couches Minces et Matériaux pour l'électronique, Université d'Oran es Sénia, Algérie.

Corresponding author: M.L. Benkhedir (e-mail: benkhedir@gmail.com).

[†]This paper was presented at the 25th International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors (ICANS25).

Table 1. The deduced optical parameters for the different samples: the thickness, d (μm); the refractive index, n ; the optical Tauc gap, E_g (eV); and the Urbach energy, E_u (eV).

Sample	d (μm)	n	E_g (eV)	E_u (eV)
a-Se virgin (1)	3.35	2.98	1.92	0.248
a-Se illuminated with blue light	3.34	3.06	1.88	0.297
a-Se illuminated with natural white light	3.33	3.21	1.85	0.402

photoinduced changes of their optical properties after long exposure to light. In this paper we discuss the changes in the optical properties of a-Se thin films of some micrometre thickness, after exposure to light with different wavelengths (red, blue, and natural white light) for different time periods. The results will be discussed with previous proved photoinduced changes in the defect density of states in a-Se [18].

2. Experiment

a-Se thin films of some micrometre thickness were prepared by thermal evaporation in a vacuum of 10^{-5} Torr onto corning glass substrates without temperature controlling. Using a shutter, the evaporation on the substrates was done only when the temperature of the crucible was stable. The optical transmission was measured using a Shimadzu 3101 PC ultraviolet–visible double beam spectrophotometer in the transmission range 500–1100 nm. The spectral transmittances of the fresh samples were measured, after that some samples were illuminated with blue, red, or natural white light for different time periods. Thus the spectral transmittance were measured again and compared with the transmittance of the same samples before being illuminated. The illumination with red and blue light was done using light emitting diodes with an intensity of 1.5 mWcm^{-2} , while the illumination with natural white light was done by keeping the samples in the room conditions. It is worth mentioning that fresh samples are either just deposited or aged for two to three weeks.

We applied the procedure suggested by Swanepoel [21, 22] to calculate the optical parameters. The refractive index, n , and the quantity $x = e^{-\alpha d}$ are determined from the envelopes around the maxima and minima of the spectrum and the thickness, d , from the interference fringes that allow us to deduce the optical absorption coefficient α from x .

Finally, the optical gap, E_T , is determined from the calculated values of α . The absorption coefficient of amorphous semiconductors in the high absorption region, assuming parabolic band edges and energy independent matrix element for interband transitions is given according to Tauc by the following equation [23]:

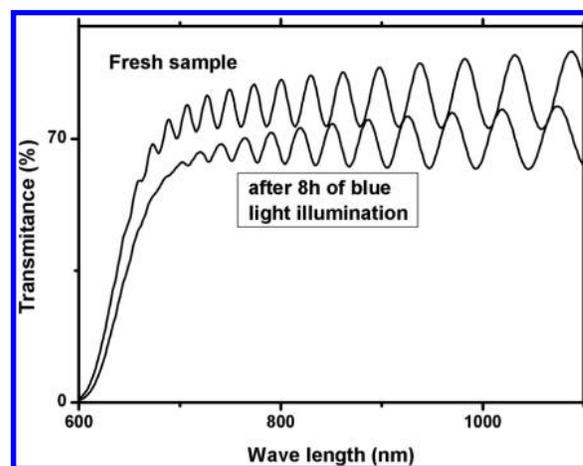
$$[\hbar\omega\alpha(\hbar\omega)]^{1/2} = K(\hbar\omega - E_T) \quad (1)$$

where K denotes the so-called Tauc slope. Formally, the optical gap E_T is obtained as the intercept of the plot of $(\hbar\omega\alpha)^{1/2}$ against $\hbar\omega$. The different optical parameters, thickness (d), refractive index (n), optical gap (E_g), and Urbach energy (E_u) deduced from this analysis are summarized in Table 1.

3. Results

Figure 1 shows the optical transmission spectra measured for fresh sample and illuminated one with blue light for 8 h at room temperature. The transmission spectra of the illuminated sample shows an absorption edge at the longer wavelengths in comparison with the transmission spectra of the fresh sample. Also, it shows a completely changed interference pattern in the 700–1100 nm spectrum region compared to the one of the fresh sample. It is remarkable that in this region the transmittance of the illuminated sample is lower than the one of the fresh sample. Illuminating samples for periods less than 8 h does not change the

Fig. 1. Transmission spectra of a-Se thin film samples: fresh sample and after 8h blue light illumination.



transmittance properties, but in some samples we were able to see some small changes in the interference pattern that disappear after some minutes of sample rest in the dark at room temperature. Illuminating the sample with natural light for 8 h gives a comparable effect to the sample illuminated with blue light. The samples illuminated with red light show very small changes in the transmittance spectra even for illumination periods more than 8 h, as shown in Fig. 2.

Figure 3 shows the Tauc plot for a-Se thin film fresh sample and samples illuminated with blue and natural white light for 8 h. We see that illumination with natural white light introduce a gap narrowing of the film, that is photodarkening, and that the phenomenon is stronger when the sample is illuminated with blue light. From the Tauc plot we can calculate the Tauc gap for samples as described earlier.

Figure 4 shows the refractive index versus the photon wavelength. At 1100 nm photon wavelength the refractive index of the fresh sample is the lowest with a value of 2.98 and it increases in the samples illuminated with blue and white natural light as shown in Table 1. For the fresh sample it is clear that the value of the refractive index does not saturate at the long wavelengths, so a transmission spectra was measured for this sample to 2500 nm. The calculated refractive index does indeed saturate at 2.88 (results are not shown in this paper). In the shorter wavelengths it is seen that the refractive index increases faster versus photon wavelength for the fresh sample than the illuminated ones. It is also remarkable that the refractive index, at long wavelengths, increases with illumination while the gap decreases.

From previous results, and as mentioned earlier, we can deduce the optical parameters, that are the film thickness (d), the refractive index (n), the optical Tauc gap (E_g), and the Urbach energy (E_u), for the different samples. The results are summarized in Table 1.

4. Discussion

The results show that there are stable photoinduced changes at room temperature in the a-Se thin films prepared by thermal

Fig. 2. Transmission spectra of a-Se thin film samples: fresh sample and after 8 h red light illumination.

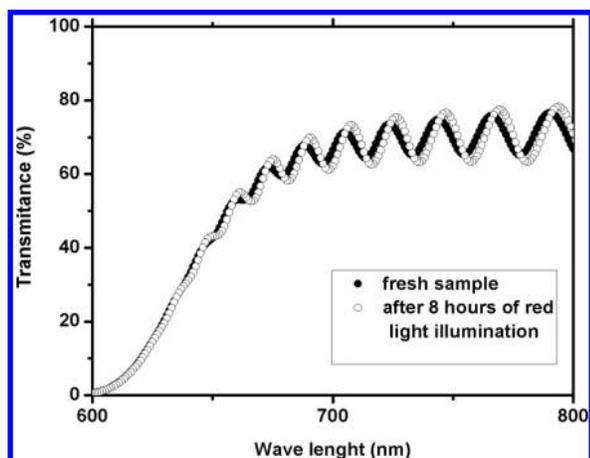


Fig. 3. Tauc plot for fresh a-Se sample and samples illuminated with blue and natural white light.

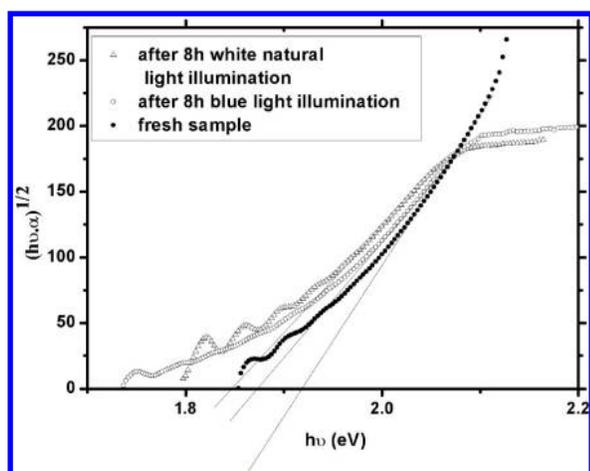
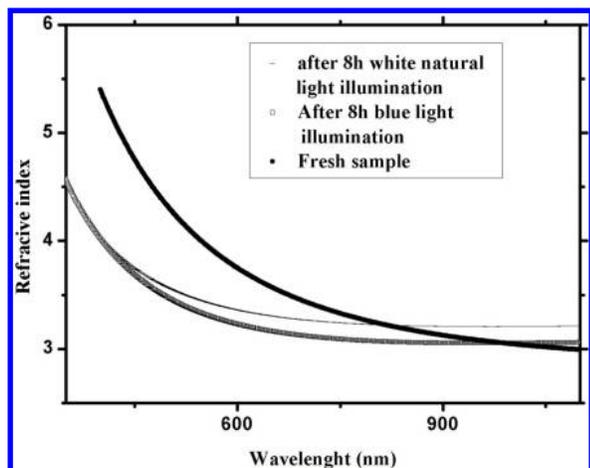


Fig. 4. Refractive index versus photon wavelength for fresh a-Se sample and illuminated with blue and natural white light.



evaporation in the micrometre order thickness. The results summarized in Table 1 show that the refractive index increases with illumination while the optical Tauc gap decreases. These changes are, apparently, functions in photon energy and flux. Indeed

while the red light does not induce changes in the a-Se films, the blue and natural white light do. The exposure time plays an important role in the phenomenon. Indeed the stable photoinduced changes are seen only in samples illuminated for 8 h and more. Nagels et al. [14, 15] and Tichy et al. [17] reported some photoinduced changes in a-Se, but these changes are stable only at low temperature and bleach out at room temperature. The value of the Tauc gap in this work is in good agreement with the results in refs. 14 and 15, but it is much higher than the results obtained in ref. 8: 1.38–1.82 eV, where the authors claim that the optical gap is a function of the film thickness. In this work the film thickness is about 3 μm , while it is less than 0.5 μm in ref. 8. The values of the gap obtained by Tan et al. [22] are slightly higher than the ones obtained here, however, the refractive index is lower. It is important to note here that the results obtained with as-deposited samples are the same results obtained with samples aged for two to three weeks. This is in agreement with what was reported in ref. 24 about relaxation of optical properties of stabilized a-Se.

The stable photodarkening at room temperature in a-Se films in this work can be attributed to the photocrystallization reported by Dresner et al. [7], Reznik et al. [25], and Tallman et al. [26]. The exposure to light creates some nanocrystals in the film, which are stable and do not amorphise after turning the light off only when they reach a critical volume. This critical volume is reached in more than 6 h in the experimental conditions reported by Reznik et al. [25]. The increasing of the refractive index can be attributed to the condensation of the film. The increasing of the Urbach energy tail means that more disorder is introduced in the films. This may be related to the fact that the density of defects at the interface of the nanocrystal with the amorphous matrix is much higher than the defects in the volume of the same nanocrystal when it was amorphous.

It was reported in ref. 18 that the defect level, related to the T⁻ defect in a-Se, energy position, deduced from the post-transit time of flight technique, goes deeper into the gap and becomes more pronounced when the sample is exposed to white natural light for one day; this is in comparison with the fresh sample. This also can be attributed to crystallization that may change the values of parameters used in the post-transit time of flight technique [20]. The crystallization gives the defect centers a chance to relax and narrow their energy position distribution, which makes the total density at the peak center higher. Interestingly it is reported in refs. 20 and 26 that the photoinduced changes do not happen at 35 °C. It is also remarkable that the crystallization rate at 42 °C is almost zero at all flux of incident light values in ref. 7.

5. Conclusion

Optical properties of pure a-Se were measured for samples irradiated blue, red, and natural white light using transmittance spectroscopy in the range 500–1100 nm. Photoinduced changes in the optical properties were observed. It was found that the gap of samples illuminated with blue and natural white light shifts to lower energies while their refractive index increases. This phenomenon is much lower or not observable in samples illuminated with red light. The observed photodarkening reaches the irreversible stage after about 8 h of illumination. These results are compared with other photoinduced changes concerning the energetic position of the defect related to the negative-U center T⁻ previously published.

Acknowledgements

The authors thank N. Qamhieh for help in sample preparation and the University of Tébessa financial support.

References

1. B.T. Kolomiets and V.M. Lyubin. *Mat. Res. Bull.* **13**, 1343 (1978). doi:10.1016/0025-5408(78)90125-3.

2. A.V. Kolobov. *J. Non-Cryst. Solids*, **164**, 1159 (1993). doi:10.1016/0022-3093(93)91205-H.
3. S. Kasap and P. Capper. *Handbook of Electronic and photonic Materials*, Springer. 2006. p. 565.
4. K. Tanaka and K. Shimakawa. *Amorphous Chalcogenide semiconductors and Related Materials*. Springer. LLC. 2011. p. 141.
5. N. Terakado and K. Tanaka. *J. Non-Cryst. Solids*, **351**, 54 (2005). doi:10.1016/j.jnoncrysol.2004.10.002.
6. S.R. Elliott. *J. Non-Cryst. Solids*, **81**, 71 (1986). doi:10.1016/0022-3093(86)90260-7.
7. J. Dresner and G.B. Stringfellow. *J. Phys. Chem. Solids*, **29**, 303 (1968). doi:10.1016/0022-3697(68)90075-9.
8. S. Chaudhuri, S.K. Biswas, A. Choudhury, and K. Goswami. *J. Non-Cryst. Solids*, **46**, 171 (1981). doi:10.1016/0022-3093(81)90158-7.
9. V. Lyubin, T. Tada, M. Klebanov, N.N. Smirnova, A.V. Kolobov, and K. Tanaka. *Mat. Lett.* **30**, 79 (1997). doi:10.1016/S0167-577X(96)00175-9.
10. K. Tanaka. *J. Non-Cryst. Solids*, **35**, 1023 (1980). doi:10.1016/0022-3093(80)90335-X.
11. S.O. Kasap and J.A. Rowlands. *J. Mater. Sci., Mater. Electron.* **11**, 179 (2000). doi:10.1023/A:1008993813689.
12. J.A. Rowlands and S.O. Kasap. *Phys. Today*, **24**, November (1997). doi:10.1063/1.881994.
13. S. Kasap, J.B. Frey, G. Belev, O. Tousignant, H. Mani, J. Greenspan, L. Laperriere, O. Bubon, A. Reznik, G. DeCrescenzo, K.S. Karim, and J.A. Rowlands. *Sensors*, **11**(5), 5112 (2011). doi:10.3390/s110505112.
14. P. Nagels, E. Sleetckx, R. Callaerts, E. Márquez, J.M. González, and A.M. Bernal-Oliva. *Solid State Commun.* **102**, 539 (1997). doi:10.1016/S0038-1098(97)00053-7.
15. P. Nagels, E. Sleetckx, R. Callaerts, and L. Tichy. *Solid State Commun.* **94**, 49 (1995). doi:10.1016/0038-1098(95)00014-3.
16. A.V. Kolobov, H. Oyanagi, K. Tanaka, and Ke Tanaka. *J. Lumin.* **66**, 174 (1996). doi:10.1016/0022-2313(95)00132-8.
17. L. Tichy, H. Ticha, P. Nagels, E. Sleetckx, and R. Callaerts. *Mater. Lett.* **26**, 279 (1996). doi:10.1016/0167-577X(95)00234-0.
18. M.L. Benkhedir, M. Brinza, J. Willekens, K. Haenen, M. Nesladek, and G.J. Adriaenssens. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **7**, 2223 (2005).
19. A. Reznik, B.J.M. Lui, J.A. Rowlands, S.D. Baranovskii, O. Rubel, V. Lyubin, M. Klebanov, S.O. Kasap, Y. Ohkawa, T. Matsubara, K. Miyakawa, M. Kubota, K. Tanioka, and T. Kawai. *J. Appl. Phys.* **100**, 113506, (2006). doi:10.1063/1.2372316.
20. M.L. Benkhedir. Ph.D. thesis, Leuven University. 2006.
21. R. Swanepoel. *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **16**, 1214 (1983). doi:10.1088/0022-3735/16/12/023.
22. W.C. Tan, G. Belev, K. Koughia, R. Johanson, S.K. O'Leary, and S. Kasap. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **18**, 429 (2007). doi:10.1007/s10854-007-9227-3.
23. J. Tauc. *In North-Holland publishing Company. Edited by F. Abeles.* Amsterdam London. 1972. p. 277.
24. C. Allen, G. Belev, R. Johanson, and S. Kasap. *J. Vac. Sci. Technol., A*, **28**, 1145 (2010). doi:10.1116/1.3472623.
25. A. Reznik, S.D. Baranovskii, M. Klebanov, V. Lyubin, O. Rubel, and J.A. Rowlands. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **20**, 111(2009). doi:10.1007/s10854-007-9461-8.
26. R.E. Tallman, B.A. Weintein, A. Reznik, M. Kubota, K. Tanioka, and J.A. Rowlands. *J. Non-Cryst. Solids*, **354**, 4577 (2008). doi:10.1016/j.jnoncrysol.2008.06.013.

دراسة المستويات الطاقوية للشوائب في العصابة الممنوعة للسليسيوم غير البلوري (a-Se)

ملخص

يتناول موضوع هذه الرسالة تحضير و دراسة الخصائص الالكترونية و الضوئية للشرائح الرقيقة للسليسيوم غير البلوري النقي و المطعم بالارسونيك ، حيث تم تحضير هذه الشرائح بتقنية التبخر الحراري تحت الضغط.

خصص الجزء الأول من هذه الأطروحة لدراسة تأثير الارسونيك على الخصائص الالكترونية للسليسيوم غير البلوري. إن قياسات الناقلية الضوئية العابرة بينت أن إضافة الارسونيك إلى السليسيوم غير البلوري يؤدي إلى نقصان الشوائب شبه العميقة المرتبطة بتغير الزاوية (dièdre) على مستوى سلاسل السليسيوم غير البلوري، مما أدى إلى تغيرات هامة في كثافة الشوائب على مستوى العصابة الممنوعة.

أما الجزء الثاني من هذه الأطروحة فقد خصص لدراسة الخصائص الضوئية للسليسيوم غير البلوري، حيث بينت نتائج المطيافية الضوئية وجود فعل الحث الضوئي (photoinduit) وذلك من خلال تناقص قيمة العصابة الممنوعة و زيادة قرينة الانكسار في الشرائح التي أشعت بالضوء الأبيض الطبيعي و الضوء الأزرق. إن هذا الفعل كان متبوعا بظاهرة تبلور ملحوظة.

الكلمات المفتاحية: الشرائح الرقيقة، انصاف النواقل غير البلورية، السليسيوم غير البلوري، الشوائب، العصابة الممنوعة، الناقلية الضوئية العابرة، أفعال الحث الضوئي.

Study of energy levels of the defects in the amorphous selenium bandgap

Abstract

The present work consists on the elaboration and the characterization of pure and As doped a-Se thin films in order to study the electronic and optical properties of a-Se.

The first part of this thesis will treat the case of the influence of addition of As on the electronic properties of a-Se. the transient photoconductivity measurements show that As doping of a-Se eliminated the shallow defects linked to the dihedral angle in a-Se chains and introduces important changes in the density of defects in the band gap. This changes increase the relative importance of the deep defect levels in As doping a-Se and thus explain the widely reported hole lifetime shorting with As addition.

The second part concerns the optic characterization of a-Se thin films. This method has allowed us to confirm the presence of photoinduced effect in a-Se, the transmission specters realized by UV-Visible spectrophotometer of these films show that the gap of samples illuminated with blue and white natural light shifts to lower energies while their refractive index increases at room temperature. This effect is accompanied by a remarkable crystallization phenomenon.

Key words: thin films, amorphous semiconductors, amorphous selenium, defects, bandgap, transient photoconductivity, photoinduced effects.

L'étude des niveaux énergétiques des défauts dans la bande interdite du sélénium amorphe (a-Se)

Résumé

Le présent travail consiste en l'élaboration et la caractérisation des couches minces du a-Se purs et dopées avec l'arsenic en vue d'étudier leurs propriétés électroniques et optiques. L'élaboration des échantillons a été effectuée par la méthode d'évaporation thermique sous vide.

La première partie de cette thèse est consacrée à l'étude de l'influence de l'arsenic sur les propriétés électroniques du a-Se. Les mesures de la photoconductivité transitoire montrent que l'addition de l'arsenic dans la matrice du a-Se élimine les défauts peu profonds liés à la variation d'angle dièdre dans les chaînes du a-Se, ce qui introduit des changements importants dans la densité des défauts dans la bande interdite. Ces changements de la densité des états localisés augmentent l'importance relative des niveaux des défauts profonds dans a-Se dopé avec l'arsenic pour expliquer la diminution de la durée de vie des trous avec l'ajout de l'arsenic.

La seconde partie concerne la caractérisation optique des couches minces du a-Se. Cette méthode nous a permis de confirmer la présence d'un effet photoinduit dans le sélénium amorphe, les spectres de transmission, réalisés par un spectrophotomètre UV-Visible, montrent un déplacement du gap optique vers les énergies les plus basses dans les couches illuminées par la lumière bleu et blanche naturelle avec une augmentation de l'indice de réfraction à température ambiante. Cet effet s'accompagnant à la fois d'un remarquable phénomène de cristallisation.

Mots clé : *couches minces, semiconducteurs amorphes, sélénium amorphe, défauts, bande interdite, Photoconductivité transitoire, effets photoinduits.*