

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

THESE

Présentée à
l'Université Hadj Lakhdar, Batna
Faculté des Sciences de l'Ingénieur
Département d'Electronique

En vue de l'obtention du
Diplôme de Doctorat en Sciences

Par
Hocine Belgacem

**Développement d'une Nouvelle Technique Spectroscopique
de Détermination de la Densité des Etats Localisés
dans les Semi-conducteurs
à partir de la Photoconductivité Transitoire**

Soutenue le 16 Septembre 2010

Devant la Commission d'Examen:

M. Chahdi	Président	Pr. Université Hadj Lakhdar, Batna
A. Merazga	Rapporteur	Pr. Université Mohamed Khider, Biskra
M. S. Aida	Examineur	Pr. Université Mentouri, Constantine
N. Sengouga	Examineur	Pr. Université Mohamed Khider, Biskra
A. Ounissi	Examineur	Pr. Université Hadj Lakhdar, Batna

A Yasmina, Mouna et Sid Ali

Remerciements

Je remercie tout d'abord chaleureusement Monsieur Amar Merazga pour avoir accepté de diriger cette thèse. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance et à l'assurer de ma profonde gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail. Il a été d'un apport constant d'explications, de conseils, d'encouragements et de générosité avec son temps. Tout au long de ce travail j'ai pu apprécier sa patience, sa disponibilité et sa compétence.

Je remercie également Monsieur Mohamed Chahdi d'avoir accepté d'assurer la présidence de ce jury.

Que Messieurs Mohamed Salah Aida, Nouredine Sengouga et Abdelhamid Ounissi, qui ont bien voulu accepter de juger ce travail et pris le temps de lire cette thèse, veuillent trouver ici l'expression de ma gratitude.

Merci aux membres du Laboratoire des Matériaux Semi-conducteurs et Métalliques pour leur sympathie et pour la bonne ambiance de travail.

Résumé

L'étude menée tout au long de cette thèse a pour but la détermination de la densité des états localisés (DOS) dans les semi-conducteurs amorphes et cristallins. Il s'agit du développement d'une nouvelle méthode spectroscopique d'inversion directe de la photoconductivité transitoire (TPC) dans la gamme de temps d'avant recombinaison en vue d'extraire et sans approximations la densité d'états. La technique, dérivée du modèle de multipliégeage, est basée sur le calcul préliminaire de la fonction d'occupation transitoire exacte. L'application de cette spectroscopie transitoire à des données simulées et expérimentales de TPC a donné les résultats suivants: dans le premier cas, la restitution avec fidélité de la DOS à partir des TPC simulées correspondantes, et ce quelle que soit sa forme et indépendamment de la température de 'mesure', et dans le second cas, la reconstitution des TPC expérimentales à différentes températures en les générant par simulation numérique par l'intermédiaire de la DOS obtenue à partir de ces dernières.

Les données expérimentales de TPC ont été prélevées sur deux échantillons de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H), l'un intrinsèque et l'autre dopé au phosphore, et sur un échantillon d'arséniure de gallium (GaAs) rendu semi-isolant par dopage au chrome. Elles proviennent, pour les deux premiers échantillons, du Laboratoire Carnegie de l'Université de Dundee et pour le troisième, du Laboratoire de Génie Electrique de Paris.

Abstract

The study undertaken throughout this thesis aims to determine the Density Of localized States (DOS) in the amorphous and crystalline semiconductors. It is about the development of a new spectroscopic method of Transient PhotoConductivity (TPC) direct inversion in the time range of pre-recombination in order to extract and without approximations the density of states. The technique, derived from the multiple trapping model, is based on prior determination of the exact transient occupation function. The application of this transient spectroscopy to simulated and experimental TPC data gave the following results: in the first case, the restitution with fidelity of DOS from the associated simulated TPC, whatever its form and independently of the temperature 'measurement', and in the second case, the recovery of experimental TPC at different temperatures by generating numerical simulation through the DOS obtained from these latter.

The experimental TPC data were taken on two samples of hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H), one intrinsic and the other doped with phosphorus, and on a sample of gallium arsenide (GaAs) rendered semi-insulating by doping chromium. They come, for the first two samples, from the Carnegie Laboratory of the University of Dundee and for the third, from the Electrical Engineering Laboratory of Paris.

Table des matières

Introduction	1
1 Description des semi-conducteurs amorphes	3
1.1 Structure atomique.....	3
1.2 Structure électronique.....	4
1.2.1 Types de défauts	5
1.2.2 Densité d'états	7
1.3 Thermodynamique de formation des défauts	10
1.3.1 Formation des queues de bande.....	11
1.3.2 Formation des défauts profonds	12
1.4 Propriétés électroniques.....	14
1.5 Localisation, seuil de mobilité et conduction	15
2 Propriétés photoélectriques	23
2.1 Concepts d'introduction	23
2.1.1 Absorption optique	24
2.1.2 Recombinaison et piégeage	27
2.1.3 Photogénération	27
2.2 Concept du niveau de Fermi	28
2.3 Photoconductivité stationnaire	30
2.3.1 La dépendance photoconductivité-intensité de la lumière	31
2.3.2 La dépendance photoconductivité-température.....	34
2.3.3 Modèle à quatre niveaux	35
3 Photoconductivité transitoire	38
3.1 Description du montage expérimental.....	39
3.2 Multiépiégeage	40
3.3 Le modèle de TROK.....	42
3.4 Simulation numérique.....	44
3.4.1 Equations du système	44
3.4.2 La solution numérique	46

4 Détermination de la densité d'états	50
4.1 Technique de la fonction d'occupation transitoire	50
4.1.1 Principe.....	50
4.1.2 Théorie.....	51
5 Applications aux données expérimentales	59
5.1 Méthodes expérimentales	59
5.1.1 Echantillons a-Si:H.....	59
5.1.2 Echantillon GaAs:Cr	60
5.2 Résultats et interprétations.....	60
5.2.1 Echantillon a-Si:H intrinsèque.....	60
5.2.2 Echantillon a-Si:H dopé.....	63
5.2.3 Echantillon GaAs:Cr	66
Conclusion	70
Références	71

Introduction

La physique des solides cristallins a pu être facilement modélisée grâce à la périodicité de leur structure. Les premiers semi-conducteurs étudiés étant cristallins et la théorie de l'état solide étant aussi restreinte aux solides périodiques, on ne croyait pas à l'existence des semi-conducteurs à l'état amorphe. C'est vers les années 50, en étudiant des verres chalcogènes, qu'on montra qu'ils possèdent aussi des propriétés semi-conductrices. Mais la première modélisation théorique des solides amorphes n'est faite qu'en 1958 par Anderson [1]; en faisant appel à la mécanique quantique il arrive à modéliser les queues de bandes. A partir de 1968, les matériaux amorphes commencent à attirer l'intérêt de la communauté scientifique, du fait de l'analogie de leurs propriétés électroniques avec celles des semi-conducteurs cristallins, et la possibilité qu'ils offrent de remplacer ceux-ci dans certaines applications en électronique.

Cependant, les propriétés électroniques des semi-conducteurs amorphes dépendent essentiellement des états localisés dans la bande interdite qui agissent comme des pièges ou des centres recombinants pour les porteurs libres.

De nos jours la fabrication et le développement des semi-conducteurs amorphes représentent un marché très important en plein essor. La préparation du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H), en 1969, par décharge lumineuse dans le silane (SiH_4) [2], a ouvert la voie à la préparation de films minces, ayant de bonnes propriétés photoconductrices et susceptibles d'être dopés, comme l'ont montré Spear et Lecomber [3], dès 1975. La possibilité d'obtenir des composants à base de a-Si:H est une voie particulièrement intéressante pour les applications industrielles, notamment pour l'électronique en couche mince (transistors à effet de champ,...) et la conversion photovoltaïque (diodes Schottky, PIN): le a-Si:H peut en effet être déposé en couches minces sur de grandes surfaces et ceci avec un coût de fabrication relativement bas, soit dopé soit intrinsèque, ou bien en alliage avec d'autres atomes comme le germanium ou le carbone. On peut encore citer l'affichage matriciel pour la fabrication des écrans plats (structures MIS), les photorécepteurs xérogaphiques, les tubes Vidicon, etc.

Pour toutes ces raisons le a-Si:H a fait, et fait encore, l'objet de nombreuses recherches. L'ampleur et la diversité des travaux publiés chaque année sur le sujet sont, à cet égard, significatives.

La photoconductivité, qui peut être considérée comme une fonction de plusieurs processus: génération, transport, piégeage et recombinaison, joue un rôle important dans

l'étude des semi-conducteurs amorphes. Elle reste un excellent moyen de caractérisation des propriétés électroniques et des différents modes de transport et de recombinaison des porteurs de charges. Et plus important, un moyen de détermination de la forme de la densité d'états dans le 'gap' qui est un paramètre directement lié à la qualité du matériau.

L'objectif de ce travail est double. D'une part, il s'agit d'analyser la photoconductivité transitoire dans la gamme de temps d'avant recombinaison obtenue au moyen d'une expérience de photocourant transitoire dans une structure semi-conductrice coplanaire. D'autre part, on va se servir de cette spectroscopie pour rendre compte de la densité d'états grâce à une nouvelle méthode de détermination de cette dernière. Elle est basée sur le calcul préliminaire de la fonction d'occupation transitoire exacte.

On effectuera dans un premier temps un résumé des concepts généraux qui décrivent la physique des solides amorphes, en faisant un bref parallélisme avec la physique des solides cristallins. On fera, par la suite, une description des différents modèles de la densité d'états et des propriétés de transport dans les semi-conducteurs amorphes. Dans un second temps on présentera les différents phénomènes photoélectriques qui caractérisent la photoconductivité, à savoir la génération des porteurs de charge libres, le transport de ceux-ci et leur capture, cette dernière mène à la recombinaison ou au piégeage. Ensuite on décrira la technique de la photoconductivité transitoire et on procédera à sa simulation. Dans un troisième temps on développera une nouvelle méthode de détermination de la densité d'états à partir de la photoconductivité transitoire et on la testera par la reconstitution de modèles de densités d'états arbitraires à partir des photoconductivités transitoires simulées correspondantes. Enfin on terminera par l'application de cette méthode aux données expérimentales de photoconductivité transitoire, mesurées à partir de deux échantillons de a-Si:H, l'un intrinsèque et l'autre dopé, et d'un échantillon de GaAs:Cr.

1 Description des semi-conducteurs amorphes

Le désordre d'une structure atomique est la caractéristique principale qui différencie un matériau amorphe d'un autre cristallin. Dans un cristal parfait, les atomes sont ordonnés, le réseau est périodique et l'existence de bandes est prédictible grâce au théorème de Bloch. Les différents types de défauts que l'on peut rencontrer dans cette structure peuvent créer des états discrets dans les bandes interdites. Pour ce qui est de la structure amorphe, les atomes sont disposés de façon non périodique. L'ordre atomique à grande distance a disparu mais l'existence d'un ordre local préserve l'existence d'une bande de valence et d'une bande de conduction. La structure électronique dans les semi-conducteurs amorphes détermine leurs propriétés de transport. Les interactions des porteurs libres avec les états d'énergie placés dans la bande interdite sont les responsables de la diminution de la durée de vie des porteurs.

1.1 Structure atomique

Comme le schématise la figure 1.1(b), la structure peut être assez désordonnée avec des liaisons de longueur et d'angle variables. La présence de liaisons pendantes dans une telle structure crée des états de défauts profonds dans la bande interdite. Quant au désordre et aux distorsions des angles entre les liaisons, ils sont à l'origine de l'apparition d'une queue de bande de conduction et d'une queue de bande de valence dans la bande interdite du matériau (figure 1.2(b)). La figure 1.2 montre la passage de l'état cristallin, caractérisé par des bandes de conduction et de valence bien marquées, séparées par une bande interdite pouvant contenir des états discrets (en faible nombre, associés aux défauts ponctuels ou impuretés du matériau) à l'état amorphe, caractérisé par une densité d'états qui chute quasi-exponentiellement avec l'énergie aux extrémités des bandes de valence et de conduction.

Il est à noter que dans les matériaux amorphes, le désordre de structure rend le dopage difficile. Une méthode pour diminuer la quantité de défauts consiste en l'hydrogénation des matériaux amorphes. L'hydrogène passive les liaisons pendantes et supprime les états correspondants de la bande interdite. Il abaisse donc la densité d'états d'une manière considérable. Une liaison brisée ou pendante introduit un état profond qui peut être supprimé lorsque la liaison est saturée par un atome monovalent comme l'hydrogène.

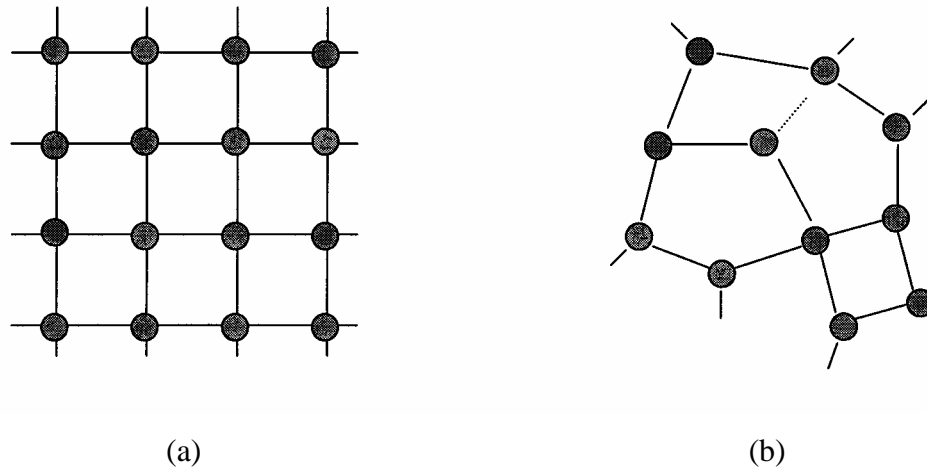


Figure 1.1: Vue schématique de l'arrangement atomique dans la structure: (a) cristalline, (b) amorphe (les distorsions de la structure sont exagérées sur le dessin).

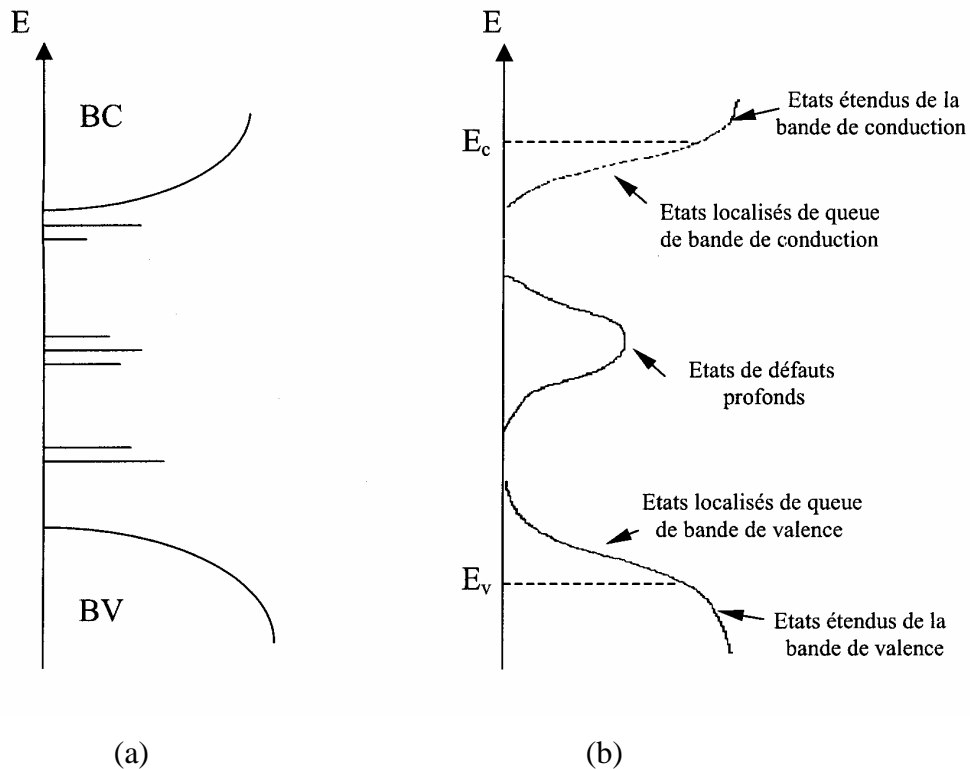


Figure 1.2: Distribution de densité d'états dans la structure cristalline (a) et la structure amorphe (b).

1.2 Structure électronique

Pour les matériaux amorphes on a pu profiter partiellement des résultats obtenus pour les matériaux cristallins du fait de la conservation de l'ordre à courte distance. On considère que les semi-conducteurs amorphes possèdent, comme les semi-conducteurs

cristallins, une structure en bandes d'énergie. L'état fondamental d'un solide est caractérisé par le réseau cristallin idéal. La structure électronique des systèmes amorphes est donc déterminée par les déviations structurales par rapport à cet état fondamental, c'est-à-dire, par les défauts existants dans les liaisons.

L'existence de défauts intrinsèques aux matériaux amorphes est responsable du manque d'ordre à grande distance, et va introduire des états dans ce qui constituait la bande interdite pour le semi-conducteur cristallin idéal (figure 1.3). Ces états, correspondant à des défauts localisés, ne participent pas à la conduction électrique: la bande interdite devient pour les semi-conducteurs amorphes une bande de mobilité réduite ou nulle. Dans ce travail on utilisera, par extension, indistinctement le terme de bande interdite ou celui de gap.

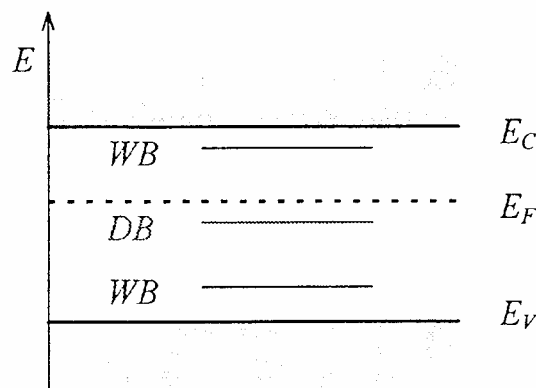


Figure 1.3: Schéma de la structure en bandes dans les semi-conducteurs amorphes: les défauts structuraux introduisent des états dans la bande interdite, notés WB et DB.

Pour les semi-conducteurs amorphes, E_v et E_c sont les seuils de mobilité qui séparent les états délocalisés (étendus) des bandes de valence et de conduction des états localisés.

1.2.1 Types de défauts

Dans le silicium amorphe hydrogéné on trouve deux types de défauts qui vont donner des états dans la bande interdite: les liaisons faibles notées WB¹ et les liaisons brisées ou pendantes notées DB² (figure 1.4).

¹WB de l'anglais 'Weak Bonds'.

²DB de l'anglais 'Dangling Bonds'.

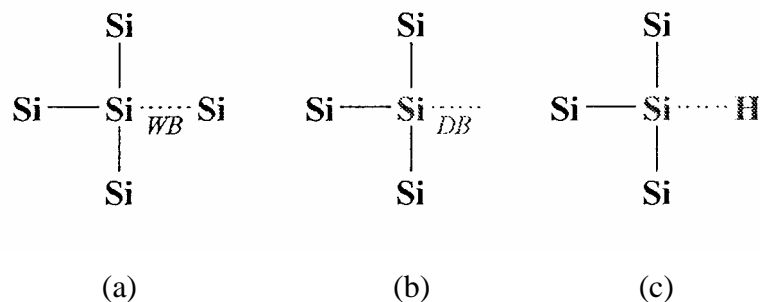


Figure 1.4: (a) Liaison (Si-Si)_{faible} (b) Liaison (Si)_{brisée} (c) Liaison saturée (Si-H).

Sur la figure 1.5 on a représenté la répartition énergétique des états électroniques dans un semi-conducteur amorphe. Selon R. A. Street [4], ces états sont formés par dédoublement de l'hybridation moléculaire sp^3 , comme dans le cas des semi-conducteurs cristallins.

Dans le cas du silicium cristallin (c-Si), les orbitales atomiques s et p forment dans les liaisons tétraédriques du silicium des orbitales hybrides sp^3 ; ces orbitales se dédoublent du fait des forces d'interaction entre les liaisons en donnant lieu aux états liants de la bande de valence et aux états anti-liants de la bande de conduction. La bande de valence comprend des états $\frac{3}{4}p$ et $\frac{1}{4}s$, avec les orbitales p placées dans le bord de bande de valence, comme dans le cas d'un atome isolé. L'arrangement est le même dans la bande de conduction avec les orbitales s placées au bord de bande.

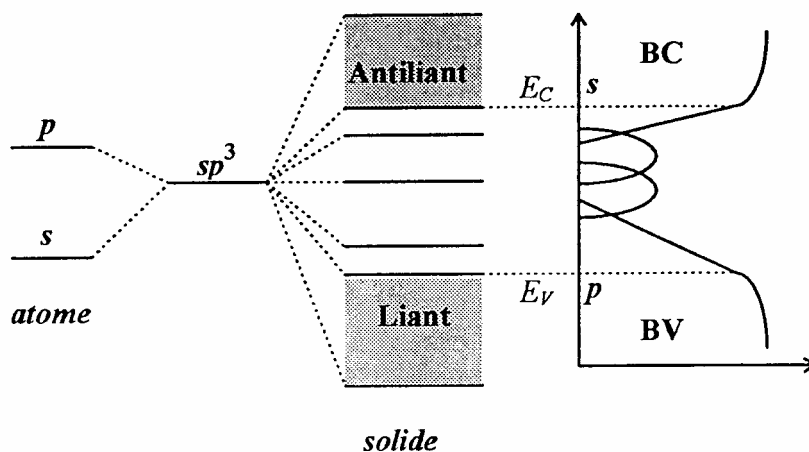


Figure 1.5: Modèle schématique des orbitales atomiques, l'hybridation dans la molécule et le passage au continuum dans le solide. A droite la densité d'états schématique qui en résulte dans les matériaux amorphes.

Les liaisons de type $(\text{Si-Si})_{\text{faible}}$ sont la conséquence de la modification des longueurs et/ou des angles de liaisons par rapport au matériau cristallin. Les liaisons de ce type sont responsables des états faiblement anti-liants, d'énergies $E \leq E_c$, et des états faiblement liants, d'énergies $E \geq E_v$, qui constituent les queues de bande. Ceci correspond donc à un dédoublement énergétique faible de l'orbitale sp^3 , la queue de bande de valence ayant un caractère p et la queue de bande de conduction un caractère plutôt s.

Les états créés sont considérés monovalents, c'est-à-dire, à deux états de charge. La plupart des auteurs considèrent les états de la queue de bande de valence de type donneur (ces états sont donc neutres s'ils sont occupés par deux électrons et chargés positivement s'il leur en manque) et ceux de la queue de bande de conduction de type accepteur (des états chargés négativement s'ils sont occupés par un électron et neutres s'ils sont vides).

Par contre la liaison $(\text{Si})_{\text{brisée}}$ (ou liaison pendante) est un défaut qui correspond à deux états corrélés placés plus profondément dans la bande interdite (d'après Adler [5]): l'état fondamental placé à une énergie E et l'état supplémentaire à une énergie $E + U$, U étant l'énergie de corrélation entre les deux états. Un tel défaut possède trois états de charge qu'on va noter: D^0 , D^+ et D^- et qui sont décrits sur la figure 1.6. Le défaut étant neutre lorsqu'il contient un électron d'énergie E , chargé positivement lorsqu'il perd cet électron et chargé négativement lorsqu'il capture un électron du réseau pour occuper l'état corrélé situé à $E + U$. On comprend grossièrement l'énergie de corrélation U comme l'énergie de répulsion coulombienne entre les électrons se trouvant sur le même défaut [4].

La liaison pendante est un défaut électriquement actif dans le matériau: elle est la responsable majeure des phénomènes de recombinaison et des mauvaises propriétés de transport dans les semi-conducteurs amorphes.

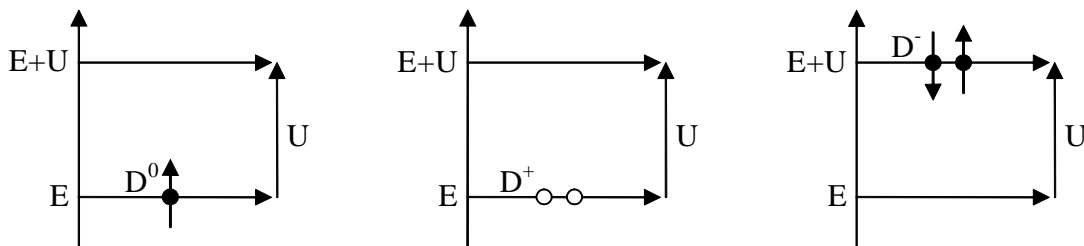


Figure 1.6: Les trois états électroniques des liaisons pendantes.

1.2.2 Densité d'états

La forme de la densité d'états la plus acceptée est donnée à la figure 1.7. On retrouve:

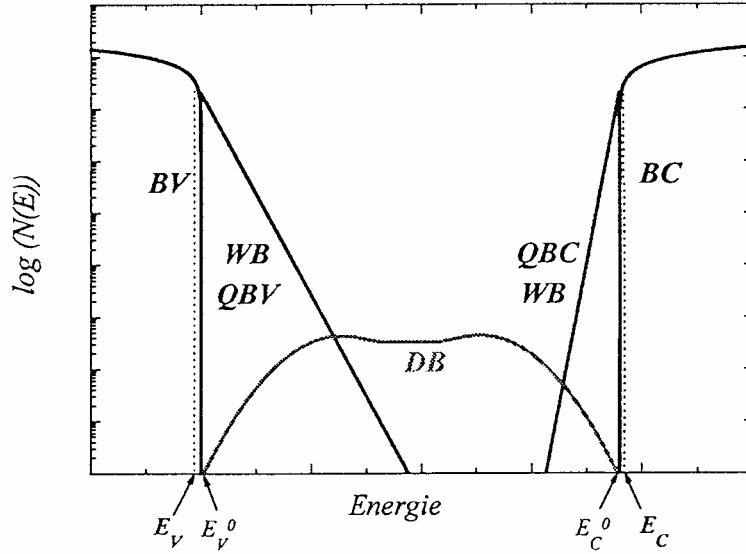


Figure 1.7: Densité d'états dans les semi-conducteurs amorphes.

i. Les états délocalisés

Ce sont les états dans la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC). Les densités d'états $N_{BV}(E)$ et $N_{BC}(E)$ correspondantes peuvent être décrites, comme pour les semi-conducteurs cristallins, par une allure parabolique:

$$N_{BV}(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_t^*}{\eta^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E_v^0 - E} \text{ et}$$

$$N_{BC}(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\eta^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E - E_c^0}. \quad (1.1)$$

Dans ces équations, m_e^* et m_t^* sont les masses effectives des électrons et des trous, E_v^0 et E_c^0 sont les positions énergétiques des bords de bande de valence et de conduction et $\eta = \frac{h}{2\pi}$ où h est la constante de Planck. $E_g^0 = E_c^0 - E_v^0$ définit la largeur du gap de Tauc ou gap optique.

ii. Les états localisés

Ils peuplent la bande interdite, et peuvent être séparés en deux types:

- Les états de la queue de bande de valence (QBV) et la queue de bande de conduction (QBC), correspondent aux liaisons faibles. Elles constituent les états les plus proches de la

bande de valence et de conduction, respectivement, et leurs densités d'états $N_{QBV}(E)$ et $N_{QBC}(E)$ ont une allure exponentielle [1,6]:

$$\begin{aligned} N_{QBV}(E) &= N_v \exp\left[-\left(\frac{E - E_v}{k_B T_v}\right)\right] \text{ et} \\ N_{QBC}(E) &= N_c \exp\left[-\left(\frac{E_c - E}{k_B T_c}\right)\right]. \end{aligned} \quad (1.2)$$

N_v et N_c sont les densités d'états aux bords de bande, E_v et E_c sont les positions énergétiques des seuils de mobilité de la bande de valence et de conduction et k_B la constante de Boltzmann. $E_g = E_c - E_v$ définit la largeur du gap de mobilité (les porteurs se trouvant dans des états dont les énergies sont comprises entre E_v et E_c ne participent pas au courant électrique). Les valeurs $\frac{1}{k_B T_c}$ et $\frac{1}{k_B T_v}$ définissent les pentes d'Urbach [7], et caractérisent le degré de désordre du matériau.

Entre les états étendus (BV et BC) et les queues de bandes il faut vérifier des conditions de raccordement: la continuité de la densité d'états et de sa dérivée à E_v et E_c :

$$\begin{aligned} N_{QBV}(E_v) &= N_{BV}(E_v), \quad \left. \frac{dN_{QBV}(E)}{dE} \right|_{E_v} = \left. \frac{dN_{BV}(E)}{dE} \right|_{E_v} \text{ et} \\ N_{QBC}(E_c) &= N_{BC}(E_c), \quad \left. \frac{dN_{QBC}(E)}{dE} \right|_{E_c} = \left. \frac{dN_{BC}(E)}{dE} \right|_{E_c}. \end{aligned} \quad (1.3)$$

La résolution de ce système nous mène à une relation formelle entre le gap de mobilité et le gap optique,

$$\begin{aligned} E_c &= E_c^0 + \frac{k_B T_c}{2}, \quad E_v = E_v^0 - \frac{k_B T_v}{2}, \text{ donc} \\ E_g &= E_g^0 + \frac{k_B (T_c + T_v)}{2} \end{aligned} \quad (1.4)$$

et nous donne en plus une expression des densités d'états au bord de bande en fonction des paramètres de désordre T_v et T_c :

$$N_v = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_t^*}{\eta^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{k_B T_v}{2}},$$

$$N_c = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\eta^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{k_B T_c}{2}}. \quad (1.5)$$

- Les états profonds correspondant aux liaisons pendantes. La forme de la densité d'états $N_{DB}(E)$ est toujours sujette à la controverse. On peut faire une approche simple de la densité d'états profonds avec deux gaussiennes (modèle de Mott [8]), mais les phénomènes de métastabilité ne peuvent être expliqués qu'à partir de considérations thermodynamiques, d'où la nécessité de prendre des modèles plus complexes comme la pseudo-gaussienne du modèle du réservoir de défauts.

Pour décrire une liaison pendante il faut tenir compte de son caractère amphotère. L'occupation de ces pièges, caractérisés par deux niveaux énergétiques corrélés (aux énergies E et $E + U$), se décrit par trois fonctions d'occupation: $f_{DB}^0(E)$, $f_{DB}^+(E)$ et $f_{DB}^-(E)$ pour chaque état de charge possible.

Le concept de densité d'états ne coïncide pas avec le concept de densité de défauts, comme dans le cas des états monovalents. Ainsi, par exemple, $N_{DB}(E)f_{DB}^0(E)dE$ représente la concentration de liaisons pendantes neutres (occupées par un seul électron) dont le niveau fondamental est compris entre E et $E + dE$, ($f_{DB}^0(E)dE$ est la probabilité de trouver ces liaisons pendantes dans l'état de charge D^0). La densité d'états à un électron $N(E)$ peut se construire à partir de la densité de liaisons pendantes $N_{DB}(E) \equiv D(E)$ comme $N(E) = D(E + k_B T \ln 2) + D(E - k_B T \ln 2 - U)$ dans le cas où $U > 3k_B T$ et comme $N(E) = 2D(E)$ pour $U = 0$ [9,10].

1.3 Thermodynamique de formation des défauts

Le problème le plus important à résoudre dans le a-Si:H est celui de la métastabilité ou l'effet du vieillissement du matériau: sa densité d'états augmente, par exemple, par exposition intense et prolongée à l'éclairement, mais les défauts ainsi créés peuvent être éliminés par un recuit, retrouvant à nouveau l'état initial [11]. Des processus de relaxation ont lieu dans le matériau plus ou moins lentement, et les propriétés électriques et optiques se modifient suivant l'histoire du matériau, montrant que le a-Si:H à température ambiante se trouve dans un état métastable.

Au début des années 80 les modèles qui tentaient d'expliquer ce phénomène, en attribuaient les causes à la modification du volume du matériau et/ou à des effets d'interface [4]. Vers la fin des années 80 et début des années 90, on commença à penser que ce sont les mécanismes de formation des défauts, donc les réactions qui mettent en jeu les états localisés, les responsables de ce problème.

1.3.1 Formation des queues de bande

Avec cette approche thermodynamique, Bar-Yam, Adler et Ivannopoulos [6] ont retrouvé, avec un raisonnement assez simple, l'allure exponentielle des queues de bande pour les liaisons faibles, en suggérant qu'elles sont formées à partir des liaisons parfaites (Si-Si).

La densité d'états pour les queues de bande décroît de façon exponentielle en fonction de l'énergie de formation des défauts F_v et F_c

$$\begin{aligned} N_{QBV}(E) &\propto \exp\left[-\frac{F_v(E-E_v)}{k_B T_{eq}^*}\right] \text{ et} \\ N_{QBC}(E) &\propto \exp\left[-\frac{F_c(E-E_c)}{k_B T_{eq}^*}\right]. \end{aligned} \quad (1.6)$$

T_{eq}^* est la température d'équilibre de la réaction. Les énergies de formation des défauts à $E-E_v$ et E_c-E s'écrivent $F_v(E-E_v) = (1+s_v)(E-E_v)$ et $F_c(E-E_c) = s_c(E_c-E)$ où s_v et s_c sont deux paramètres qui caractérisent les variations structurales du solide.

T_v et T_c apparaissant dans les équations des queues de bande (1.2) peuvent se définir en fonction de la température d'équilibre T_{eq}^*

$$T_v = \frac{T_{eq}^*}{1+s_v} \text{ et } T_c = \frac{T_{eq}^*}{s_c}.$$

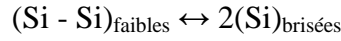
On retrouve les expressions 1.2 par substitution dans 1.6 de T_{eq}^* , F_v et F_c .

Comme la structure du matériau est responsable des états électroniques, un même défaut structural est donc responsable des états faiblement liants de QBV et faiblement anti-liants de QBC, on peut alors supposer une proportionnalité entre les paramètres T_c et T_v soit $T_c = \alpha T_v$.

1.3.2 Formation des défauts profonds

Dans ce modèle, les processus d'équilibre chimique entre les liaisons faibles et les liaisons brisées vont déterminer la densité de défauts profonds. On suppose:

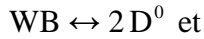
- La rupture de liaisons $(\text{Si-Si})_{\text{faibles}} \equiv \text{WB}$ pour obtenir des liaisons $(\text{Si})_{\text{brisées}}$: ces processus peuvent se symboliser par



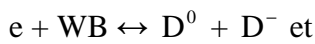
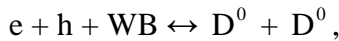
- La diffusion d'hydrogène présent dans les liaisons (Si-H) , possible à haute température,
- La participation des liaisons (Si-Dopant) et/ou des porteurs libres en excès dans les réactions.

Le mécanisme de conversion des liaisons faibles en liaisons brisées à été proposé pour la première fois en 1989 par Stutzmann [12], où il montre une claire corrélation entre la densité de liaisons brisées vers le milieu du gap et la largeur de la QBV ($k_B T_v$), indépendamment du type d'échantillon considéré et des conditions de préparation.

Les réactions les plus simples qu'on peut considérer pour la création de liaisons brisées, ne contenant pas d'hydrogène, sont



Pour décrire un matériau dopé, ou bien pour décrire des mécanismes de vieillissement par des processus de recombinaison des porteurs dans les états de la bande interdite [13] on a par exemple



où e représente un électron et h un trou qui participent à la réaction. On remarque que la création de D^+ est plus importante dans un matériau dopé p, comme conséquence d'une concentration de trous plus élevée, et la création de D^- dans un matériau dopé n, comme conséquence d'une concentration d'électrons plus élevée [14].

Mais du fait que les liaisons brisées de type D^0 sont paramagnétiques, si elles se sont formées à partir d'une liaison faible qui vient de se casser, il faut que ces deux défauts profonds résultants 'diffusent' loin l'un de l'autre. Ceci ne peut être possible que par l'introduction d'atomes d'hydrogène dans les réactions chimiques de formation de défauts, l'hydrogène pouvant, lui, diffuser dans le réseau et réagir avec les liaisons brisées pour séparer les défauts.

Le calcul de la densité d'états due aux liaisons brisées aboutit à :

$$D(E) = \gamma P \left(E + \frac{\rho \sigma^2}{k_B T_v} \right) \left(\frac{2}{f^0(E)} \right)^{\rho \frac{k_B T}{k_B T_v}} \quad (1.9)$$

où γ et ρ sont définis par

$$\rho = \frac{2k_B T_v}{2k_B T_v + ik_B T},$$

$$\gamma = \left(\frac{N_v 2(k_B T_v)^2}{2k_B T_v - k_B T} \right)^{\rho} \left(\frac{i}{2H} \right)^{\rho-1} \exp \left[-\frac{\rho}{k_B T_v} \left(E_p - E_v - \frac{\rho \sigma^2}{2k_B T_v} \right) \right]. \quad (1.10)$$

La valeur typique pour la position de la gaussienne $P(E)$ du pool³ est $E_p - E_v = 1,27 \text{ eV}$ et sa largeur $\sigma = 0,178 \text{ eV}$. Le nombre d'atomes d'hydrogène participant dans la réaction est pris $i=2$ et la concentration d'hydrogène $H = 5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Pour la QBV on a pris $N_v = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ et $T_v = 650 \text{ K}$. $f^0(E)$ est la fonction d'occupation des défauts neutres.

L'allure de la densité d'états obtenue est montrée dans la figure 1.8 pour plusieurs valeurs du niveau de Fermi. La densité d'états à un seul électron a été dessinée en écrivant $N(E) \approx D(E + k_B T \ln 2) + D(E - U - k_B T \ln 2)$ pour $U > 3k_B T$.

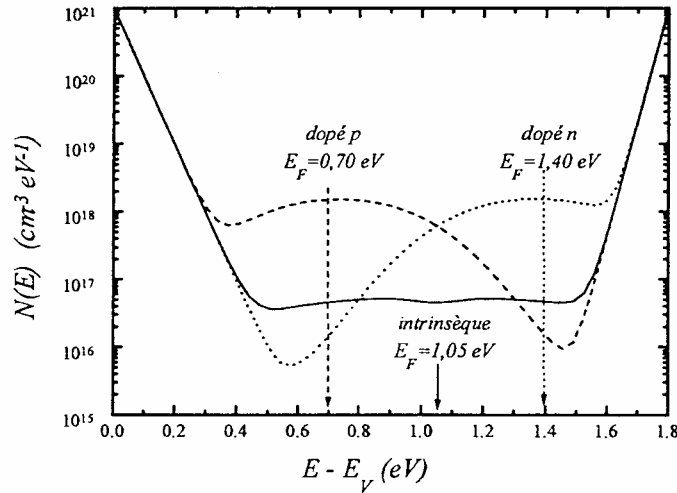


Figure 1.8: Densité d'états obtenue pour trois valeurs du niveau de Fermi, correspondant à un dopage n, p et à un matériau intrinsèque (non dopé).

³réservoir

1.4 Propriétés électroniques

Dans une structure cristalline, les fonctions d'onde des états électroniques sont les solutions de l'équation de Schrödinger,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Phi + V(\mathbf{r})\Phi = E\Phi \quad (1.11)$$

où E est l'énergie de l'électron et $V(\mathbf{r})$ l'énergie potentielle apparaissant dans la structure atomique. Le potentiel périodique du cristal conduit aux solutions de Bloch pour la fonction d'onde,

$$\Phi(\mathbf{r}) = U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \quad (1.12)$$

où $U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ est la partie périodique de la fonction de Bloch. Cette fonction d'onde a un vecteur d'onde \mathbf{k} bien défini et s'étend le long du cristal. Les bandes énergétiques sont décrites par des relations de dispersion énergie-vecteur d'onde $E(\mathbf{k})$.

Dans les semi-conducteurs amorphes le potentiel $V(\mathbf{r})$ n'est pas périodique et par conséquent les fonctions de Bloch ne sont plus des solutions de l'équation de Schrödinger. Dans ce cas, les états de l'électron ne peuvent pas être représentés par une structure de bande de la forme $E(\mathbf{k})$. Un léger désordre du potentiel cause seulement une faible perturbation de la fonction d'onde et a pour effet de disperser l'électron d'un état de Bloch vers un autre mais pas fréquemment. C'est-à-dire que le libre parcours moyen L (distance moyenne entre deux collisions successives) reste supérieur à la distance interatomique a_0 ($L \gg a_0$) et la variation du vecteur d'onde Δk après chaque collision est relativement faible ($\Delta k \ll k$). L'accroissement du désordre (cas d'une structure amorphe) rend cet effet dispersif plus fréquent, l'électron se localise ($L \approx a_0$ et $\Delta k \approx k$) et la fonction d'onde correspondante perd sa cohérence de phase sur une ou deux distances interatomiques, elle devient de plus en plus confinée dans un petit volume du matériau. La figure 1.9 illustre la fonction d'onde des états étendus dans un semi-conducteur cristallin et autre amorphe et montre le changement rapide de la phase induit par le désordre.

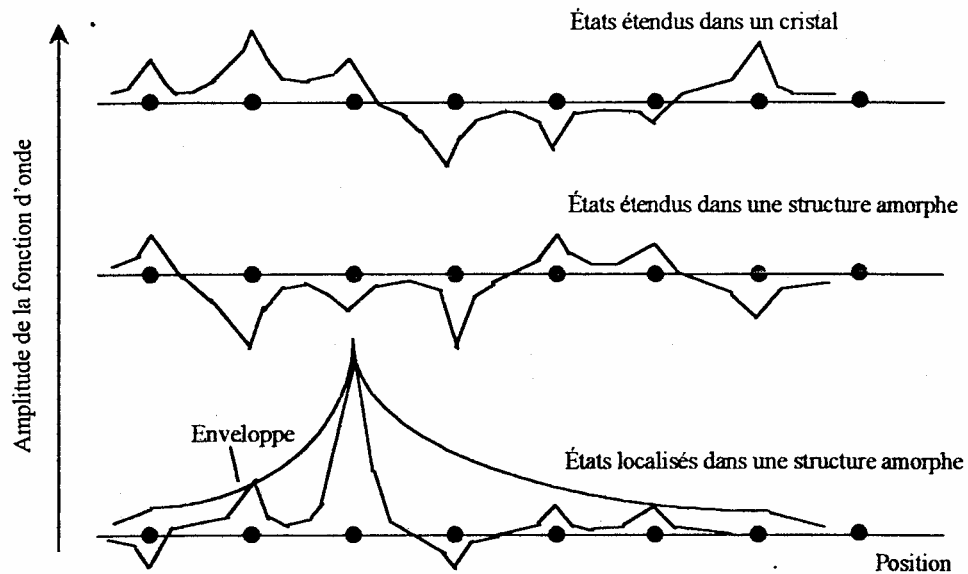


Figure 1.9: Illustration des fonctions d'onde des états étendus et localisés d'un matériau amorphe et des états étendus d'un cristal.

1.5 Localisation, seuil de mobilité et conduction

i. Critère de localisation d'Anderson

Anderson étudia la transition entre les états étendus et les états localisés en se basant sur le modèle de l'électron fortement lié [15]. Le cristal est décrit (figure 1.10(a)) par un arrangement de puits de potentiel ayant la même profondeur, espacés les uns des autres par la distance interatomique a_0 et la densité d'états correspondante s'étend sur une bande de largeur B telle que:

$$B = 2ZI \quad (1.13)$$

où Z est le nombre de coordination et I un terme dépendant de la forme des puits de potentiel et qui mesure le degré de chevauchement entre les fonctions d'onde sur les sites voisins, $I \approx \exp(-\alpha R)$, α^{-1} est l'extension spatiale de la fonction d'onde et R un vecteur du réseau direct. L'état désordonné (figure 1.10(b)) est représenté par le même arrangement des sites auxquels un potentiel aléatoire ayant une amplitude moyenne V_0 est ajouté. Un tel désordre 'vertical' entraîne l'élargissement de la bande d'énergie V_0 .

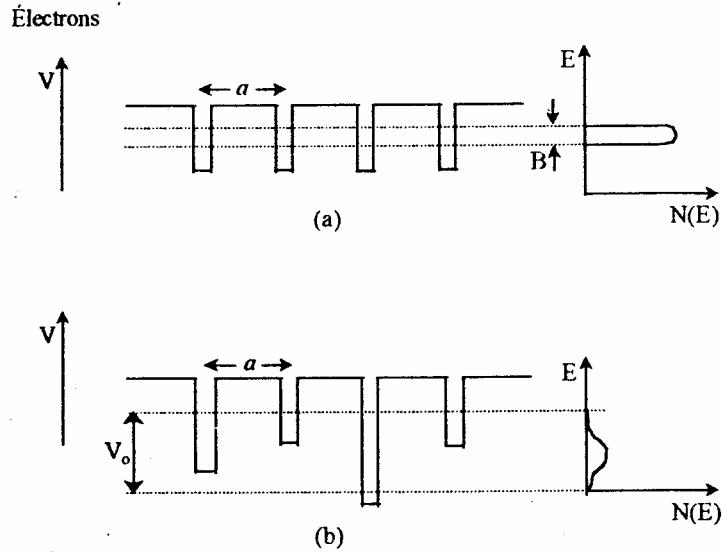


Figure 1.10: (a) Puits de potentiel d'un cristal idéal. (b) Avec des fluctuations dues au désordre. La densité d'états $N(E)$ est aussi schématisée.

Le libre parcours moyen L est lié à l'amplitude V_0 par la relation:

$$\frac{a_0}{L} = \frac{1}{32\pi} \left(\frac{V_0}{I} \right)^2 = \frac{Z^2}{8\pi} \left(\frac{V_0}{B} \right)^2 \text{ pour } L \geq a_0 \quad (1.14)$$

$\frac{V_0}{B}$ représente la paramètre de désordre, il est lié à la conductivité σ par:

$$\sigma = \frac{q^2}{6\eta a_0} \left(\frac{B}{V_0} \right)^2 \quad (1.15)$$

où q est la charge élémentaire.

Le chiffre 6 figurant dans l'équation (1.15) et dans les équations qui vont suivre représente le nombre de coordination Z . On suppose que le cristal auquel on a introduit le désordre (par un bombardement neutronique par exemple) possède une structure cubique simple [15]. La figure 1.11 illustre les variations de la conductivité σ avec le paramètre de désordre. On remarque que pour des degrés de désordre faibles, correspondant à un libre parcours moyen supérieur à la distance interatomique a_0 , σ ne décroît pas de façon rapide. Quand L et a_0 deviennent comparables, la phase de la fonction d'onde devient aléatoire mais la fonction d'onde elle-même reste étendue. Selon l'équation 1.14 et pour $Z = 6$, le paramètre de désordre $\frac{V_0}{B}$ est de l'ordre de 0,6. Lorsque $\frac{V_0}{B}$ atteint sa valeur

critique qui est d'environ 2, les états seront complètement localisés et au-delà de cette valeur σ chute rapidement et tend vers zéro à $T = 0\text{ K}$.

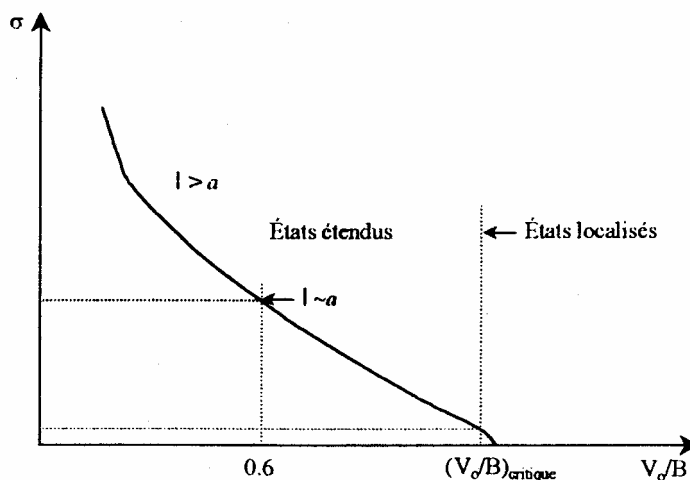


Figure 1.11: Variation de la conductivité σ avec le paramètre de désordre $\frac{V_0}{B}$.

ii. Seuil de mobilité

$\left(\frac{V_0}{B}\right)_{\text{critique}}$ correspond au seuil de mobilité E_c séparant les états étendus dans la bande de conduction des états localisés dans le gap (à $T = 0\text{ K}$ seulement les électrons qui sont au-dessus de E_c sont mobiles et contribuent à la conduction).

Même si V_0 est constante sur toute la bande en descendant vers la queue, le chevauchement des fonctions d'onde voisines exprimé par I diminue avec l'augmentation de R . Par conséquent le paramètre de désordre $\frac{V_0}{B}$ augmente. Notons que ce raisonnement peut être appliqué autant à une bande de conduction qu'à une bande de valence.

La structure électronique est illustrée dans la figure 1.12. L'énergie du seuil de mobilité dans la bande dépend du degré de désordre et est de $0,1-0,5\text{ eV}$ du seuil de bande dans tous les semi-conducteurs amorphes.

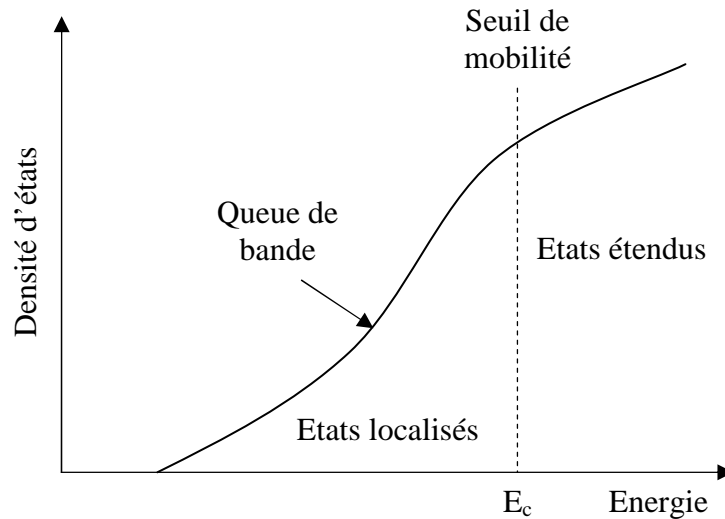


Figure 1.12: Densité d'états au voisinage du seuil de bande d'un semi-conducteur amorphe, montrant les états localisés et étendus séparés par le seuil de mobilité.

iii. Mécanismes de conduction

Les semi-conducteurs amorphes présentent des propriétés de transport analogues à celles des semi-conducteurs cristallins. Les définitions utilisées pour les matériaux cristallins sont applicables aux amorphes, mais les interactions des porteurs avec les pièges vont introduire certaines modifications.

Lorsque les interactions avec les états localisés ne sont pas prises en considération dans l'équation de Boltzmann, le temps de relaxation ne dépend pas de l'énergie (comme pour les matériaux cristallins): en conséquence, la mobilité et la conductivité n'en dépendent pas non plus. Dans un semi-conducteur amorphe la probabilité pour que des porteurs libres interagissent avec les atomes du réseau est très faible comparée à la probabilité d'interaction avec les pièges. La présence d'une distribution énergétique de pièges dans la bande interdite implique une dépendance de l'énergie de toutes les propriétés électroniques. L'influence des pièges dans le transport se traduit par une limitation de la mobilité (figure 1.13).

Les valeurs macroscopiques mesurées μ et σ sont une valeur moyenne de $\mu(E)$ et $\sigma(E)$ pour toutes les énergies possibles. La conductivité macroscopique sera donnée par la contribution de tous les états E : elle est souvent exprimée comme

$$\sigma = \int q\mu(E)N(E)f(E)dE = \frac{1}{k_B T} \int \sigma(E)f(E)dE \quad (1.16)$$

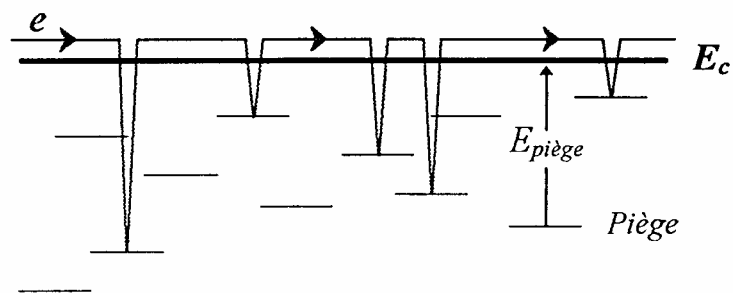


Figure 1.13: La mobilité dans les semi-conducteurs amorphes est limitée par la présence des pièges dans la bande interdite.

Résoudre le transport dans les semi-conducteurs amorphes consiste en connaître pour la conductivité et la mobilité cette dépendance avec l'énergie: $\sigma(E) = k_B T q \mu(E) N(E)$. La conductivité, la mobilité et le temps de relaxation sont des propriétés locales du matériau. Les valeurs mesurées sont toujours des valeurs moyennes, énergétiques et spatiales, sur l'ensemble de l'échantillon.

On peut, maintenant, définir les états localisés E . Ils peuvent se définir de trois façons équivalentes [16]:

- à partir des concepts de mobilité ou conductivité qu'on vient de définir. Un état est localisé si la conductivité qu'il présente est nulle à température nulle

$$E \text{ est un état localisé} \Leftrightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \sigma(E, T) = 0, \quad (1.17)$$

- par la décroissance exponentielle qui caractérise sa fonction d'onde en dehors de la région où elle est localisée,
- par la faible probabilité qu'un électron d'un état localisé avec une énergie $E + dE$ dans un volume l^3 , assez grand pour vérifier le principe d'incertitude de Heisenberg, puisse diffuser ailleurs.

La détermination du seuil de mobilité des semi-conducteurs amorphes, directement lié à la localisation des états, est très difficile à déterminer expérimentalement.

Dans les semi-conducteurs amorphes on distingue trois types de conduction qui mettent en jeu les états localisés [17], ils sont décrits dans la figure 1.14.

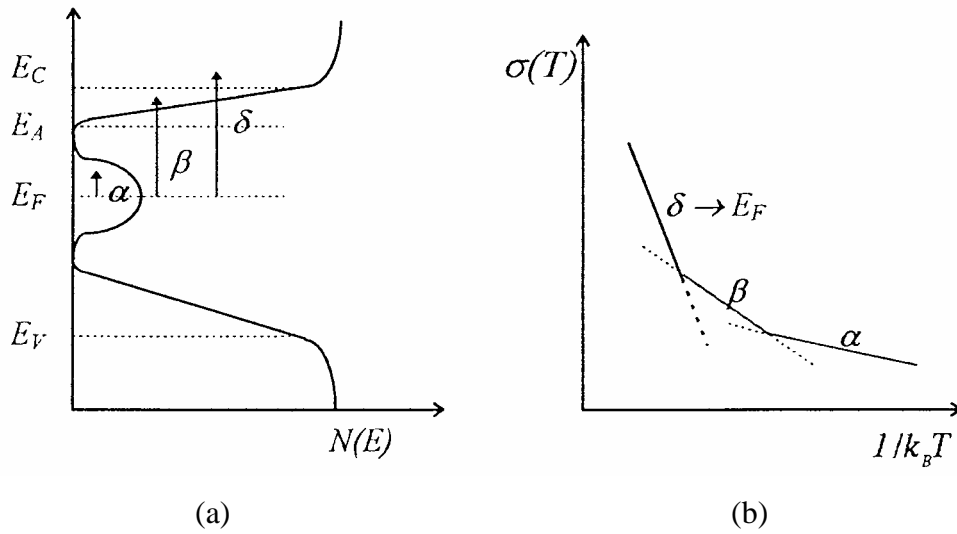


Figure 1.14: Principaux mécanismes de conduction dans les semi-conducteurs amorphes, (a) transitions électroniques impliquées dans chaque type de conduction: (α) conduction par sauts à E_F , (β) conduction par sauts dans la queue de bande et (δ) conduction à travers les états étendus, et (b) allure de la conductivité en fonction de la température pour chaque mécanisme de conduction.

a. Conduction à travers les états étendus

Pour les porteurs se trouvant, soit dans la bande de conduction, soit dans la bande de valence, on exprime la conductivité de la même façon que pour les semi-conducteurs cristallins. On néglige les interactions avec les phonons. Le calcul de la conductivité à partir de la formule de Kubo-Greenwood [16] dans l'approximation des liaisons faibles (donc pour les porteurs libres, la fonction d'occupation est celle de Boltzmann); conduit à une dépendance de la conductivité avec la fréquence et la température.

Juste au-dessus de E_c l'électron n'est pas totalement libre puisque le désordre réduit son libre parcours moyen ($L \approx a_0$). Cohen décrit son mouvement [18] comme étant un mouvement brownien (diffusif) dont lequel l'électron saute d'un site vers un autre sans qu'il ait une activation thermique. La conductivité dans ce cas est donnée par:

$$\sigma_c = \frac{q^2 v a_0^2}{6} N(E_c) \exp\left(\frac{\delta}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right) \quad (1.18)$$

où v est la fréquence de l'électron en saut diffusif près de E_c ($10^{14} - 10^{15} \text{ s}^{-1}$), $N(E_c)$ la densité d'états en E_c , E_0 (valeur de $E_c - E_F$ à $T = 0\text{K}$) l'énergie d'activation de σ_c et

$\exp\left(\frac{\delta}{k_B T}\right)$ une constante associée à la réduction du gap avec l'augmentation de la température [19] selon l'équation:

$$E_c - E_F = E_0 - \delta T \quad (1.19)$$

b. Conduction par sauts dans la queue de bande

A basse température, la mobilité des porteurs devient pratiquement nulle. Ils ne peuvent plus être excités au-dessus de la limite de mobilité E_c et la conduction ne peut avoir lieu que par saut activé thermiquement à travers les états localisés en dessous de E_c . L'électron saute d'un état localisé vers un autre par échange d'un phonon avec le réseau. Si E_A est le niveau d'énergie autour duquel s'effectue la conduction par sauts et $N(E_A)$ sa densité d'états, la conductivité par sauts σ_H s'écrit comme suit:

$$\sigma_H = \frac{q^2 v_{ph} R_0^2}{6} N(E_A) \exp(-2\alpha R_0) \exp\left(-\frac{E_A - E_F + W}{k_B T}\right) \quad (1.20)$$

où v_{ph} est la fréquence du phonon ($10^{11} - 10^{13} \text{ s}^{-1}$) et W la différence d'énergie entre deux états voisins ($\sim 0,08 \text{ eV}$). Le terme $\exp(-2\alpha R_0)$ représente le chevauchement entre deux fonctions d'onde centrées à une distance de séparation R_0 et une extension spatiale α^{-1} .

Le terme $v_{ph} \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right)$ est la fréquence de saut de l'électron.

c. Conduction à travers les états localisés autour du niveau de Fermi

Ce mécanisme domine à des températures plus basses. Quand la densité d'états au niveau de Fermi est assez grande, la conduction est faible mais non négligeable et se fait par processus tunnel. Dans ce cas, au niveau de Fermi, la conductivité dépend peu de la température. L'électron saute d'un site vers un autre, qui n'est pas nécessairement voisin, de façon à ce que l'espacement énergétique entre ces deux sites soit minimal. La distance parcourue durant ce saut ou bien qui le favorise est la distance optimale R_{op} . Elle est liée à la densité d'états au niveau de Fermi $N(E_F)$ et à la température T par la relation:

$$R_{op} = \left[\frac{9}{8\pi\alpha k_B T N(E_F)} \right]^{\frac{1}{4}} \quad (1.21)$$

Les états au niveau de Fermi sont souvent dus à la présence de défauts et la conductivité électrique $\sigma_H(E_F)$ varie sensiblement avec la concentration de ces derniers:

$$\sigma_H(E_F) = \frac{q^2 v_{ph} R_0^2}{6} N(E_F) \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{4}} \right] \quad (1.22)$$

avec $T_0 = \frac{18\alpha^3}{k_B N(E_F)}$.

L'addition de l'hydrogène au silicium amorphe réduit la densité des défauts. Par conséquent elle supprime presque complètement la conduction par saut au niveau de Fermi [4].

2 Propriétés photoélectriques

La photoconductivité dans un semi-conducteur ou bien la diminution de sa résistivité est une propriété physique très importante. Elle est due à l'accroissement de la conductivité électrique sous illumination. Son utilisation comme technique de caractérisation permet d'obtenir des informations concernant la densité d'états et de comprendre comment elle influe sur le transport des porteurs photogénérés (interaction avec les pièges, réduction de la mobilité, etc).

2.1 Concepts d'introduction

Beaucoup de phénomènes photoélectriques peuvent être décrits en termes d'un ensemble de concepts de base impliquant l'activité de l'électron dans les semi-conducteurs. Ceux-ci incluent l'absorption optique par laquelle des porteurs libres sont créés, le transport électrique par lequel les porteurs libres contribuent à la conductivité électrique du matériau et la capture des porteurs libres menant à la recombinaison ou au piégeage. Ces effets sont illustrés dans figure 2.1. L'absorption optique dans la figure 2.1(a) correspond au passage d'un électron d'un état étendu de la bande de valence vers un autre de la bande de conduction. Dans le gap, l'absorption correspond à l'excitation d'un électron d'un état localisé vers la bande de conduction comme montré dans la figure 2.1(b), ou à l'excitation d'un électron de la bande de valence vers un état localisé (figure 2.1(c)). Un électron libre peut être capturé par un état localisé de la queue de bande de conduction comme le montre la figure 2.1(d), ou un trou libre peut être capturé par un état de la queue de bande de valence (figure 2.1(e)). Une description détaillée de ces phénomènes est donnée dans les paragraphes qui suivent.

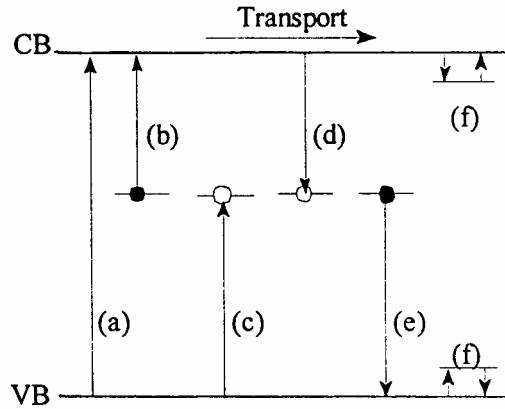


Figure 2.1: Les principales transitions et phénomènes associés aux semi-conducteurs amorphes: (a) absorption directe, (b) et (c) absorption à travers les états localisés, (d) et (e) capture et recombinaison, (f) piégeage et émission.

2.1.1 Absorption optique

Quand un semi-conducteur est soumis à une radiation lumineuse, des électrons peuvent être excités de la bande de valence vers la bande de conduction par absorption de photons, pourvu que l'énergie de ces derniers soit supérieure au gap E_g . Le flux de photons à la profondeur x dans un semi-conducteur est donné par [20]:

$$\Phi(x) = \Phi_0(1 - R)\exp(-\alpha x) \quad (2.1)$$

Φ_0 est le flux incident, R le coefficient de réflexion qui dépend de la nature du semi-conducteur et qui varie peu avec l'énergie des photons incidents et α le coefficient d'absorption du matériau semi-conducteur et qui est défini par la variation relative du flux par unité de longueur:

$$\alpha = -\frac{1}{\Phi} \frac{d\Phi}{dx} \quad (2.2)$$

Des paires électron-trou sont alors créées et la conduction croît par rapport à celle de l'obscurité. Ce surplus de conductivité dû à l'éclairage constitue le phénomène de photoconductivité.

La propriété optique la plus importante d'un semi-conducteur amorphe est son seuil d'absorption qui est caractérisé par un coefficient d'absorption α . La figure 2.2 montre un seuil d'absorption typique, il est habituellement séparé en trois régions différentes:

1) Une région A de forte d'absorption ($\alpha > 10^3 \text{ cm}^{-1} - 10^4 \text{ cm}^{-1}$) qui correspond aux transitions entre les états étendus dans les bandes de conduction et de valence. Elle est caractérisée par la loi [21]:

$$\alpha \propto \frac{(\eta\omega - E_g^0)^2}{\eta\omega} \quad (2.3)$$

où $\eta\omega$ est l'énergie du photon et E_g^0 le gap optique ou le gap de Tauc.

La figure 2.3 décrit les variations de $(\alpha\eta\omega)^{\frac{1}{2}}$ en fonction de $\eta\omega$ dans le cas du a-Si:H. L'extrapolation donne 1,7 eV comme valeur de E_g^0 . Ceci correspond à la frontière entre les états étendus et les états localisés.

2) Une région intermédiaire B d'absorption ($10 \text{ cm}^{-1} < \alpha < 10^3 \text{ cm}^{-1}$). Le segment de droite de la figure 2.2 est appelé la région d'Urbach [22]. L'absorption dans cette région est due à l'absorption des niveaux bas impliquant les états de queues des semi-conducteurs amorphes. Elle varie exponentiellement avec l'énergie du photon:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{\eta\omega}{E_U}\right). \quad (2.4)$$

Le paramètre E_U , qui est la pente inverse de l'exponentielle, reflète la largeur de la queue de bande la plus étendue [23], il est souvent appelé énergie d'Urbach. La mesure des variations de α dans cette région permet d'extraire le paramètre E_U lié aux largeurs W_v et W_c des queues de bande de valence et de conduction, respectivement. Cependant, la queue de bande de valence étant plus large que la queue de bande de conduction, la mesure de E_U permet d'estimer plutôt W_v .

3) Pour des valeurs inférieures de α , une région C de faible absorption est observée. L'absorption optique dans cette région est due aux transitions entre les états étendus de la bande de valence ou de conduction et les états localisés situés profondément dans le gap, respectivement au-dessus ou en dessous de E_F . Même aux énergies inférieures, on devrait également considérer les transitions entre les états localisés remplis et/ou vides au niveau de la queue de bande ou les plus profonds dans le gap autour de E_F .

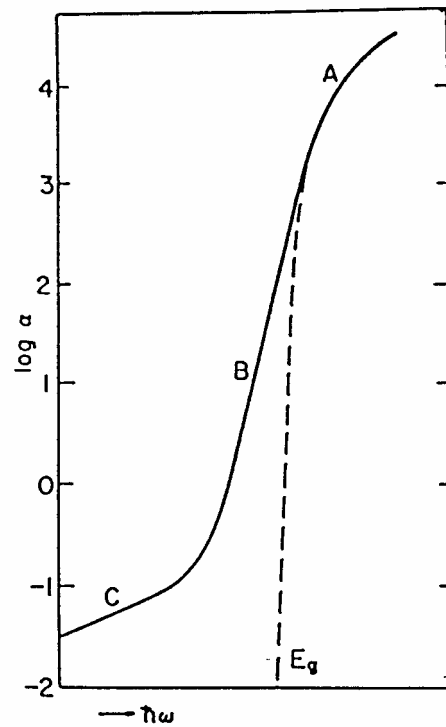


Figure 2.2: Diagramme schématisant un seuil d'absorption typique dans un semi-conducteur amorphe montrant le début des transitions interbandes (A), la queue d'Urbach (B) et l'absorption résiduelle en dessous du gap (C).

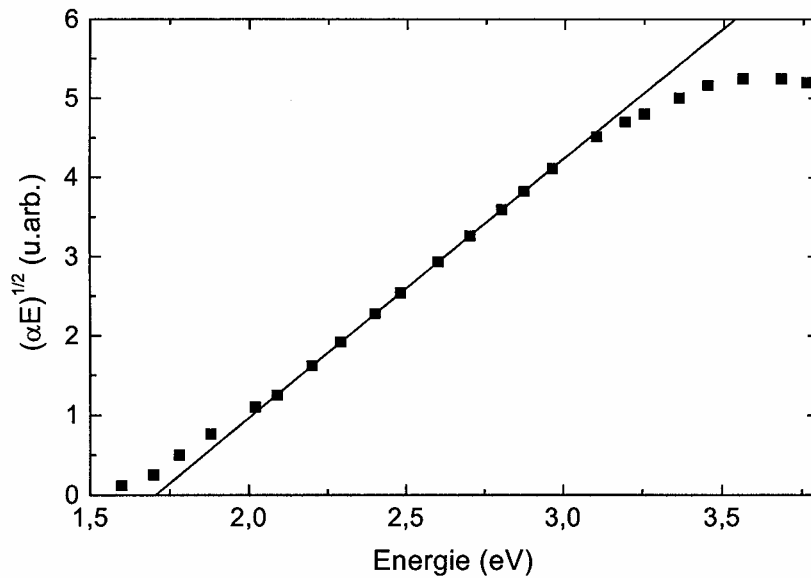


Figure 2.3: Variation de α sous une forme permettant, par extrapolation, d'extraire la valeur du gap optique.

2.1.2 Recombinaison et piégeage

Un électron libre de la bande de conduction (ou un trou libre de la bande de valence) peut être capturé par un état localisé profond du gap comme le montre la figure 2.1(d) (ou la figure 2.1(e)). Le processus de capture est décrit par le biais d'un coefficient de capture β tel que le taux de capture C_r des électrons se trouvant dans la bande de conduction avec une densité n par des trous de densité N est donné par:

$$C_r = \beta n N. \quad (2.5)$$

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

$$\beta = S v. \quad (2.6)$$

Le processus de recombinaison a eu lieu lorsque la capture d'un électron (ou d'un trou) mène à la recombinaison avec un trou (ou un électron). En général, la recombinaison peut se produire à travers trois procédés: recombinaison directe d'un électron libre avec un trou libre, capture d'un électron par un centre dans lequel un trou est localisé et capture d'un trou par un centre dans lequel il y a un électron lié. Les processus par lesquels les électrons se recombinent ont été examinés par Smith [24].

Un électron capturé par un état localisé peut effectuer l'une des deux choses suivantes: (i) se recombiner avec un trou, comme ça vient d'être décrit, ou (ii) être réexcité thermiquement vers la bande de conduction avant que la recombinaison ne se produise. Dans le dernier cas l'état localisé se réfère à un piège, et la capture et l'émission s'appellent les processus de piégeage et dépiégeage (ou d'émission). La durée de vie d'un porteur τ , c'est-à-dire le temps moyen durant lequel le porteur est libre avant qu'il ne se recombiné, est donnée par:

$$\tau = \frac{1}{\beta N}. \quad (2.7)$$

La comparaison avec l'équation 2.5 montre que le taux de recombinaison C_r est égal à $\frac{n}{\tau}$.

2.1.3 Photogénération

Le taux de génération G est défini comme étant le nombre, par centimètre cube et par seconde, d'électrons et de trous libres produits par la radiation lumineuse, il a été donné par Mott [25]:

$$G = \eta \left\{ \frac{I_0(1-R)[1 - \exp(-\alpha d)]}{d} \right\} \quad (2.8)$$

où l'expression entre accolades est le nombre de photons absorbés 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 du quantum pour la photogénération, c'est le nombre de paires électron-trou libres produites par photon absorbé. Plusieurs modèles ont été proposés pour la dépendance de l'efficacité du quantum en fonction de la température et de la longueur d'onde. Mott et Davis [25] et Main [26] ont discuté ces modèles en détail. A l'état stationnaire la densité des électrons libres n est constante, c'est-à-dire que le taux de recombinaison est égal au taux de génération G :

$$C_r - G = 0. \quad (2.9)$$

En combinant avec l'équation $C_r = \frac{n}{\tau}$, on a la relation de base:

$$n = G\tau \quad (2.10)$$

Il est dit que la densité moyenne des électrons libres présents à un moment donné est donnée par le produit du taux avec lequel ils sont générés multiplié par leur durée de vie moyenne [27].

2.2 Concept du niveau de Fermi

Les processus impliqués dans la figure 2.1 sont régis par la statistique de Fermi-Dirac, la probabilité d'occupation $f(E)$ pour un état énergétique donné, est donnée par:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_{F0}}{k_B T}\right)} \quad (2.11)$$

où E_{F0} est le niveau de Fermi à l'équilibre thermique. A l'équilibre thermique tous les niveaux situés au-dessus de E_{F0} sont plus susceptibles d'être vides qu'occupés et tous les niveaux d'énergie inférieurs à E_{F0} plus susceptibles d'être occupés que vides. Le niveau de Fermi à l'équilibre thermique est une notion utile parce que la connaissance de sa localisation permet la description de l'occupation de tous les autres niveaux dans les semi-conducteurs. Les densités n_0 et p_0 des électrons et trous libres à l'équilibre thermique peuvent être exprimées par la position du niveau de Fermi comme:

$$n_0 = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_{F0}}{k_B T}\right) \quad (2.12)$$

et

$$p_0 = N_v \exp\left(-\frac{E_{F0} - E_v}{k_B T}\right). \quad (2.13)$$

Sous illumination, la distribution à l'équilibre thermique des électrons est perturbée en raison de la génération de paires électron-trou par absorption de photons. Une fraction des pièges situés au-dessus de E_{F0} sera occupée et une fraction de ceux qui se trouvent en dessous de E_{F0} sera vidée (voir figure 2.4). La probabilité d'occupation $f(E)$ d'une distribution d'états $N(E)$ arbitraire peut être déduite de la statistique de Shockley-Read [28,29]. Les concentrations des électrons et des trous ne sont plus exprimables en termes d'une seule quantité, à savoir le niveau de Fermi. Cependant, deux nouveaux paramètres énergétiques E_{Fn} (quasi-niveau de Fermi des électrons) et E_{Fp} (quasi-niveau de Fermi des trous) sont définis, également appelés niveaux de Fermi à l'état stationnaire. Ils nous permettent d'exprimer n et p sous la même forme que les équations 2.12 et 2.13:

$$n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_{Fn}}{k_B T}\right) \quad (2.14)$$

et

$$p = N_v \exp\left(-\frac{E_{Fp} - E_v}{k_B T}\right). \quad (2.15)$$

A l'équilibre thermique les deux quasi-niveaux de Fermi sont confondus avec E_{F0} , mais sous illumination l'un se trouve au-dessus de E_{F0} et l'autre en dessous, comme indiqué dans la figure 2.4. Il est à noter que la fonction d'occupation a exactement la même dépendance fonctionnelle énergétique, concernant E_{Fn} et E_{Fp} , que la fonction d'occupation de Fermi-Dirac $f(E)$ l'a en ce qui concerne E_{F0} .

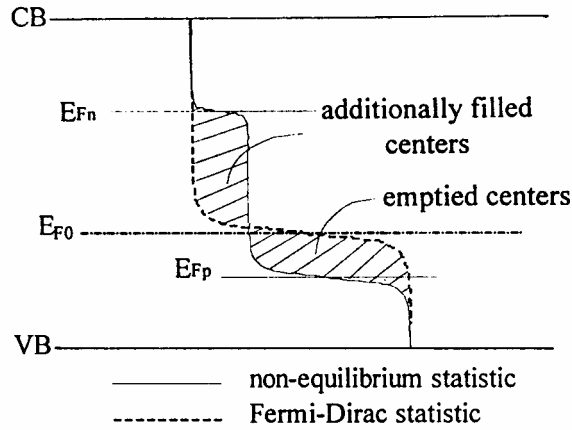


Figure 2.4: Fonction d'occupation avant et après illumination.

Afin distinguer les états de piégeage et de recombinaison, la délimitation des niveaux d'énergie des électrons et des trous est généralement définie comme étant le niveau d'énergie pour lequel un porteur de charge se trouvant dans un piège a la même probabilité d'être thermiquement réexcité vers sa bande ou de se recombiner avec un porteur de signe opposé [30,31]. Les états situés entre les deux niveaux d'énergie de démarcation sont désignés sous le nom de centres de recombinaison. Avec une augmentation des densités n et p des porteurs dans la bande de conduction et de valence, les niveaux d'énergies de démarcation pour des électrons et des trous se séparent davantage, il en résulte une amélioration de la recombinaison des porteurs. Les positions des énergies de démarcation des électrons et des trous sont légèrement différentes des quasi-niveaux de Fermi des électrons et des trous, respectivement.

2.3 Photoconductivité stationnaire

La photoconductivité est la variation de la conductivité électrique lorsqu'un matériau est exposé à la lumière. La densité totale des porteurs (n ou p) est tout simplement la somme des densités à l'équilibre thermique (n_0 ou p_0) et du non-équilibre (Δn ou Δp):

$$\begin{aligned} n &= n_0 + \Delta n \\ p &= p_0 + \Delta p. \end{aligned} \quad (2.16)$$

La présence des porteurs du non-équilibre thermique a pour effet de changer la conductivité d'un matériau, et, en général, ceci peut être écrit comme suit:

$$\sigma = q(\mu_n n_0 + \mu_p p_0 + \mu_n \Delta n + \mu_p \Delta p) \quad (2.17)$$

où μ_n et μ_p sont respectivement les mobilités des électrons et des trous. En conséquence, la conductivité en excès due à la lumière est:

$$\Delta\sigma = q(\mu_n \Delta n + \mu_p \Delta p). \quad (2.18)$$

La densité des électrons (trous) Δn (Δp) à l'état stationnaire peut être écrite sous la forme de l'équation 2.10:

$$\begin{aligned} \Delta n &= G\tau_n \\ \Delta p &= G\tau_p \end{aligned} \quad (2.19)$$

où τ_n et τ_p sont les durées de vie moyennes des électrons et des trous dans la bande de conduction et de valence, respectivement, avant la recombinaison. En substituant l'équation 2.19 dans l'équation 2.18, le surplus de conductivité est donnée par:

$$\Delta\sigma = qG(\mu_n \tau_n + \mu_p \tau_p). \quad (2.20)$$

Si l'un des termes entre parenthèses de l'équation ci-dessus est beaucoup plus grand que l'autre, alors la conductivité est due à un seul type de porteurs:

$$\Delta\sigma = qG\mu\tau. \quad (2.21)$$

En combinant avec l'équation 2.8 et en supposant une absorption uniforme tout le long de l'épaisseur de l'échantillon et le coefficient de réflexion R négligeable, la conductivité du non-équilibre thermique à l'état stationnaire sera donnée par:

$$\Delta\sigma = q\mu\tau\eta\alpha I_0. \quad (2.22)$$

Dans ce cas la conductivité est régie par quatre paramètres, η , α , τ et μ . Les deux premiers régissent le processus de photogénération, tandis que les deux autres représentent les processus de recombinaison et de mouvement des porteurs. Ces paramètres ont été discutés brièvement dans les sections 2.1.2 et 2.3.

2.3.1 La dépendance photoconductivité-intensité de la lumière

La dépendance de la photoconductivité en fonction de l'intensité d'excitation pour différentes températures, dite caractéristiques lux-ampère, a été largement étudiée sur les semi-conducteurs amorphes chalcogènes [32,33,34,35]. Ce phénomène fournit des informations sur le type de processus de recombinaison qui est en cause. Dans la figure 2.5, le photocourant, aux faibles intensités d'excitation I , croît linéairement avec cette dernière, tandis que pour des valeurs plus élevées de I et/ou des températures plus basses où la concentration des porteurs en excès dépasse de beaucoup la concentration de ceux à

l'obscurité, le photocourant I_{ph} est proportionnel à la racine carrée de l'intensité d'excitation. En somme:

$$I_{ph} \propto I^\gamma \quad (2.23)$$

où $0,5 \leq \gamma \leq 1$.

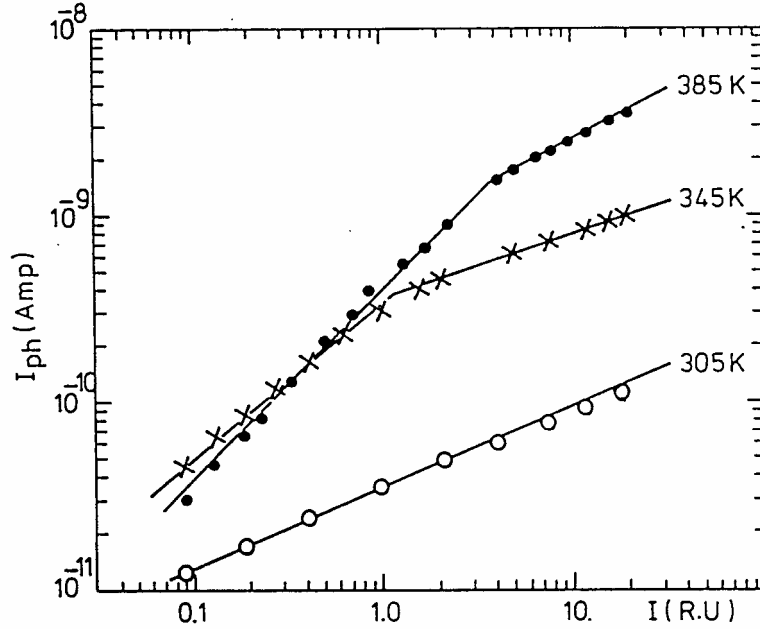


Figure 2.5: Dépendance photocourant-intensité d'excitation d'un film a-As₂Se₃ mesurée pour différentes températures [36].

Afin d'expliquer ce phénomène, Weiser et al. [32] ont proposé un modèle de recombinaison, qui suppose que le transport électrique est de même nature dans les deux gammes de l'intensité d'excitation (faible ou élevée) mais que la cinétique de recombinaison change de caractère. Considérant par exemple un semi-conducteur avec un seul type de centres de recombinaison, où une densité d'électrons en excès Δn est générée avec un taux de génération G , en raison de l'excitation optique. En Supposant que le matériau est intrinsèque ($n_0 = p_0$) et que la neutralité de charge est vérifiée ($\Delta n = \Delta p$), le taux de variation des porteurs en excès Δn est [37]:

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = G - [\beta N_r (n_0 + \Delta n) - \beta n_0^2] \quad (2.24)$$

où n_0 est la concentration des porteurs à l'équilibre thermique capables de se recombinaison avec les porteurs en excès, β le coefficient de capture (équation 2.6) et N_r la

concentration des centres de recombinaison. A l'état stationnaire, $\frac{d(\Delta n)}{dt} = 0$ et sous la condition $N_r = n_0 + \Delta n$ mentionnée plus haut, on obtient:

$$G = \beta(\Delta n^2 + 2n_0\Delta n). \quad (2.25)$$

Deux cas sont à considérer

Cas A

A faible intensité de la lumière ($\Delta n \ll n_0$), les porteurs thermiquement générés n_0 sont prédominants, et l'équation 2.25 devient:

$$\Delta n = \frac{G}{2\beta n_0}. \quad (2.26)$$

Etant donné que la densité des porteurs en excès Δn est linéairement proportionnelle à l'intensité de la lumière, le comportement est considéré comme monomoléculaire.

On peut écrire:

$$\sigma_{ph} \propto I_{ph} \propto \Delta n \propto G \propto I. \quad (2.27)$$

Cas B

A forte intensité lumineuse ($\Delta n \gg n_0$), les porteurs thermiquement générés peuvent être négligés dans l'équation 2.25, on a donc:

$$\Delta n = \left(\frac{G}{\beta}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.28)$$

Ici, la densité des porteurs en excès Δn est proportionnelle à la racine carrée de l'intensité de la lumière. Par conséquent, le comportement dans cette gamme est appelé bimoléculaire et on peut écrire:

$$\sigma_{ph} \propto I_{ph} \propto \Delta n \propto \left(\frac{G}{\beta}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.29)$$

En modifiant l'intensité d'excitation, les équations 2.27 et 2.29 révèlent le passage d'un régime à un autre, c'est-à-dire la transition de $\gamma=1$ vers $\gamma=0,5$. Le changement est comparé à une modification de la densité des centres de recombinaison qui régissent le mécanisme de recombinaison. Aux faibles intensités d'excitation, la recombinaison est monomoléculaire, tandis que pour les valeurs supérieures de I , la recombinaison bimoléculaire est dominante.

2.3.2 La dépendance photoconductivité-température

La dépendance photoconductivité-température a été rapportée sur un grand nombre de semi-conducteurs amorphes [38,39,40,29,41]. Elle montre un comportement typique illustré dans la figure 2.6, et qui peut être récapitulé dans ce qui suit :

La photoconductivité présente un maximum pour une température spécifique T_m . La valeur de T_m se décale vers les basses températures lorsqu'on diminue l'intensité de la lumière.

Pour $T > T_m$, l'amplitude de la photoconductivité σ_{ph} est généralement inférieure à la conductivité à l'obscurité σ_d . Dans cette gamme de température, σ_{ph} augmente exponentiellement avec $\frac{1}{T}$ et varie linéairement avec l'intensité de la lumière I , c'est-à-dire qu'il s'agit du mode monomoléculaire.

Pour $T < T_m$, σ_{ph} est supérieure à σ_d et elle diminue de façon exponentielle avec $\frac{1}{T}$. σ_{ph} varie avec la racine carrée de l'intensité de la lumière, ainsi le comportement dans ce régime est dit bimoléculaire.

Le comportement de la photoconductivité de la figure 2.6 présente également un passage du régime bimoléculaire au régime monomoléculaire, lorsqu'on augmente T . Une augmentation de T (ou une diminution de l'intensité de la lumière) a essentiellement le même effet sur les quasi-niveaux de Fermi des électrons et des trous, en accord avec l'argument déjà évoqué.

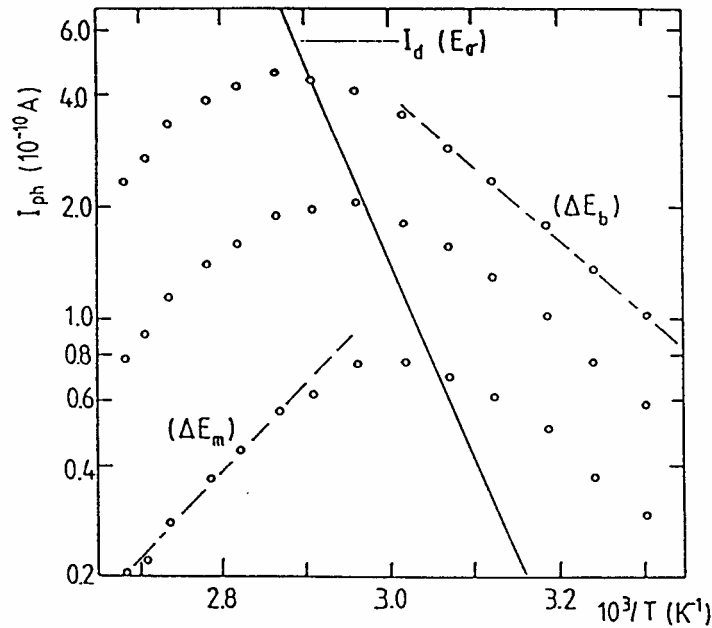


Figure 2.6: Dépendance du courant à l'obscurité I_d et du photocourant à l'état stationnaire I_{ph} en fonction de la température dans un volume de $a\text{-As}_2\text{Se}_3$ pour différentes intensités de la lumière [42].

2.3.3 Modèle à quatre niveaux

Afin d'expliquer le comportement de la photoconductivité dans les semi-conducteurs chalcogènes en termes de distribution des états localisés, Main et Owen [33,26] et Simmons et Taylor [43] ont développé un modèle pour la photoconductivité stationnaire. Le modèle propose deux ensembles de niveaux discrets de pièges dans le gap: un ensemble au-dessus de E_F , d'énergie E_1 et un second ensemble dans la moitié inférieure du gap, d'énergie E_2 . Ces deux niveaux, avec la bande de conduction et la bande de valence, forment un système de base à quatre niveaux, représenté sur la figure 2.7. Ils sont représentés de manière conventionnelle par des lignes avec des énergies uniques. Ceci est bien entendu une simplification. Les états localisés vont certainement se propager autour d'une énergie moyenne et les bords de bande vont probablement être 'enduits' par au moins un faible degré d'équettage. E_F est traditionnellement supposé pour être situé légèrement en dessous du milieu du gap, en conformité avec le fait que les chalcogènes se comportent comme des semi-conducteurs de type p.

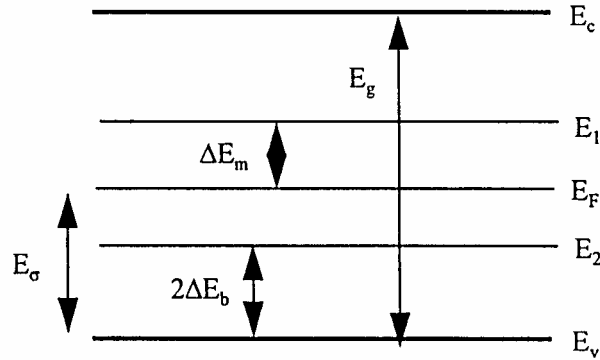


Figure 2.7: Modèle à niveaux discrets.

Sous excitation optique, les densités des porteurs libres et piégés sont obtenues à partir du taux de variation de l'occupation en termes de taux de transition (des électrons et des trous) dans et hors d'un certain niveau. Simmons et Taylor [43] et Main et Owen [33] ont calculé n et p à l'état stationnaire en écrivant la fonction d'occupation à l'état stationnaire pour un niveau localisé unique en termes de toutes les transitions possibles vers d'autres états localisés et non localisés, et en résolvant l'équation de la neutralité de charge et l'équation de la recombinaison en substituant ces fonctions d'occupation en E_1 et E_2 . Deux gammes dans le modèle à quatre niveaux qui expliquent le comportement de la photoconductivité mentionné ci-dessus sont d'un certain intérêt:

i. Niveau de faible lumière

Cette gamme est définie par la condition $p_0 \gg \Delta p$ et le photocourant augmente linéairement avec G (mode monomoléculaire). En outre le photocourant I_{ph} augmente de

façon exponentielle avec $\frac{1}{T}$ (c'est-à-dire avec la diminution de T), avec une pente de

$\frac{\Delta E_m}{k_B}$ selon [43]:

$$\Delta p = \frac{G}{vSN_t} \exp\left(\frac{\Delta E_m}{k_B T}\right) \quad (2.30)$$

où N_t est la densité d'états au niveau de chaque piège et S la section efficace de capture des trous pour le piège, ΔE_m , pour Simmons et Taylor, est égale à $E_\sigma - (E_2 - E_v)$, tandis

que dans le modèle de Main et Owen elle est égale à $\frac{1}{2}(E_1 - E_2)$. Les deux résultats sont équivalents, puisque l'hypothèse qui stipule que E_F se trouve approximativement à mi-chemin entre les deux ensembles est valide, même quand il y a une certaine asymétrie de la densité [26].

ii. Niveau de forte lumière

Maintenant la densité des porteurs photo-excités est beaucoup plus élevée que celle de ceux générés thermiquement, c'est-à-dire $\Delta p \gg p_0$. Le photocourant augmente avec la racine carrée de l'intensité de la lumière G (mode bimoléculaire) et diminue de façon exponentielle avec $\frac{1}{T}$, avec une pente de $\frac{\Delta E_b}{k_B}$. C'est-à-dire:

$$\Delta p = \left(\frac{GN_0}{vSN_t} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\Delta E_b}{k_B T} \right) \quad (2.31)$$

où N_0 est la densité d'états au niveau de la bande de conduction ou de valence et $\Delta E_b = \frac{1}{2}(E_2 - E_v)$.

Les modèles ci-dessus, proposés par Main et Owen et Simmons et Taylor, donnent une bonne description des observations expérimentales. Les énergies d'activation mesurées dans les modes mono et bimoléculaire ΔE_m et ΔE_b de la figure 2.6 précisent l'emplacement de l'énergie des ensembles discrets des états localisés E_1 et E_2 dans le gap (voir figure 2.7).

3 Photoconductivité transitoire

La figure 3.1(a) décrit le principe de la photoconductivité transitoire (TPC¹) qui est une technique spectroscopique de caractérisation optoélectrique. Elle consiste en l'excitation très rapide d'un échantillon semi-conducteur pris en configuration coplanaire par une impulsion lumineuse très brève (figure 3.1(b)) et la détection du photocourant résultant (figure 3.1(c)). L'analyse du photocourant transitoire renseigne sur la densité des états localisés. Dans notre application de la TPC (chapitre 4), on se limitera à l'étude de cette dernière dans la gamme de temps d'avant recombinaison (courtes durées), c'est-à-dire à partir de l'instant de suppression de la photoexcitation jusqu'à la fin de la thermalisation et, éventuellement, la saturation partielle des états de la queue de bande de conduction.

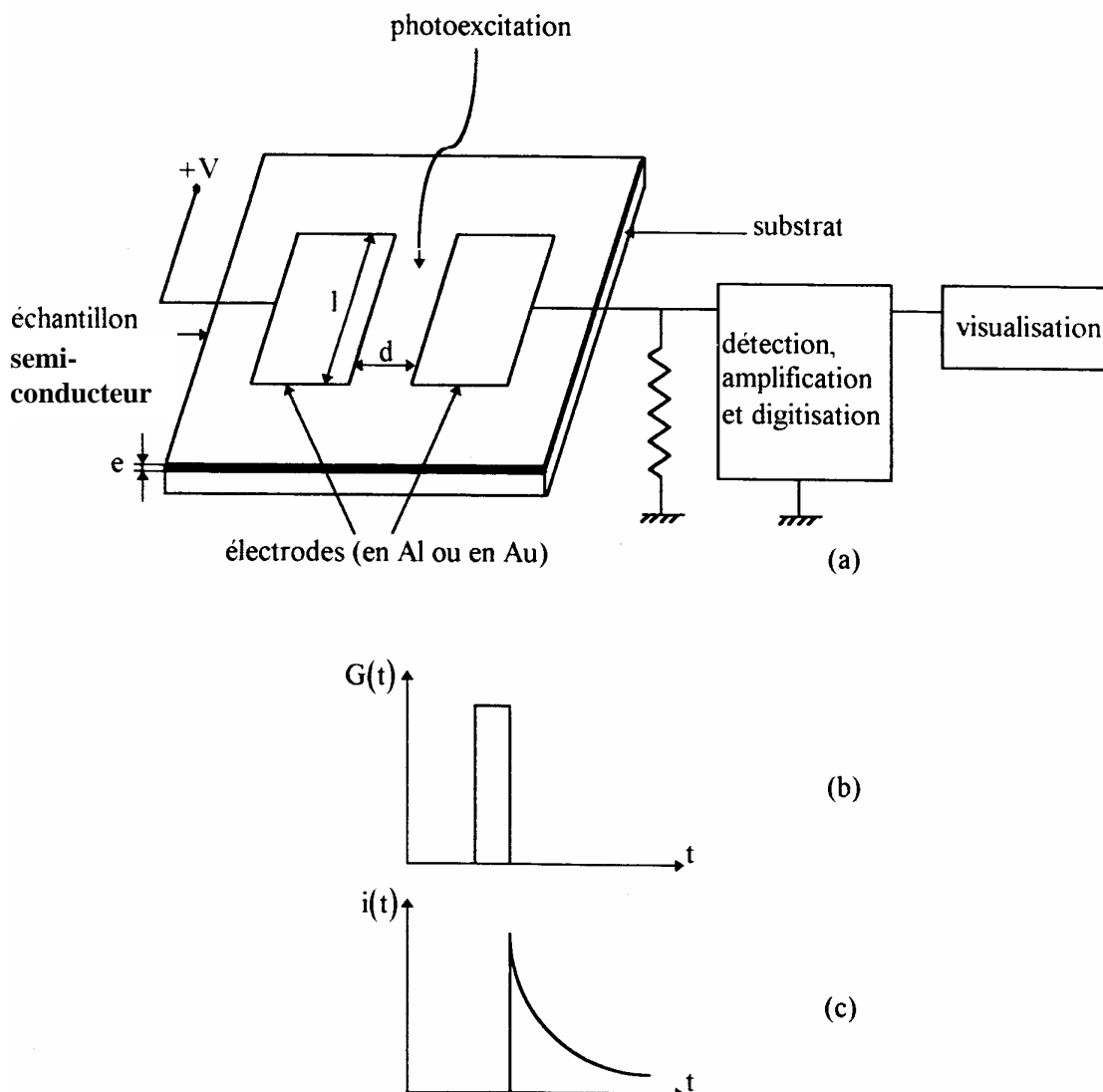


Figure 3.1: Principe de la technique 'TPC'.

¹TPC de l'anglais 'Transient PhotoConductivity'.

3.1 Description du montage expérimental

La figure 3.2 montre le système de mesure de la photoconductivité transitoire [44]: deux électrodes coplanaires sont déposées sur la surface supérieure de l'échantillon soumis à l'examen. Un potentiel électrique est appliqué à l'une des deux électrodes et un laser à colorant, pompé par un laser à azote, ou une diode LED² spéciale (de haute intensité) est utilisé(e) comme source d'éclairement impulsionnel pour créer une densité N_0 de paires électron-trou entre les électrodes, et juste après la suppression de la lumière, il se produit une relaxation des porteurs photogénérés à travers les états des queues de bandes qui se traduit par une décroissance de la photoconductivité appelée photoconductivité transitoire. Le photocourant à travers la cellule est approximativement lié aux densités des porteurs par:

$$I_{ph} = q[\mu_n(n - n_0) + \mu_p(p - p_0)]\epsilon S \quad (3.1)$$

où ϵ est le champ électrique appliqué et $S = el$ la section transversale de conduction. Le système d'acquisition du signal (détection, amplification, discrétisation et visualisation) doit être capable de la résolution du photocourant sur des gammes de temps et d'amplitude de plusieurs ordres de grandeurs.

Les électrodes doivent être ohmiques pour le voltage utilisé, c'est-à-dire leur effet dans le circuit peut être représenté par une petite résistance en série négligeable et pour que le nombre de porteurs quittant l'échantillon à n'importe quel instant soit équilibré par un nombre équivalent de porteurs entrants. Le déclin du photocourant (figure 3.1(c)) reflète alors le processus d'interaction des porteurs en excès avec les états localisés du gap. En principe le déclin contient des informations sur la densité des états localisés et sur les paramètres de piégeage et de recombinaison associés.

L'approximation implicite (équation 3.1) indique que la conduction peut être représentée comme se produisant à travers un volume de densité des porteurs constante, avec une section transversale égale à S . la profondeur e de la section transversale est censée être l'inverse du coefficient d'absorption du matériau α pour le rayonnement, c'est-à-dire la profondeur sur laquelle l'intensité du rayonnement dans le matériau chute à $\frac{1}{\exp}$ de sa valeur incidente (sans réflexion). La densité des porteurs en excès est de ce fait rendue à peu près uniforme sur toute l'épaisseur de l'échantillon de sorte que le courant

²LED de l'anglais 'Light Emitting Diode'.

soit contrôlé par le volume plutôt que par les états de surface. La largeur de la section transversale est celle des électrodes l en ce qui concerne la mesure des courants à l'obscurité, mais pour les photocourants, seule la partie de l couverte par la lumière est prise en compte.

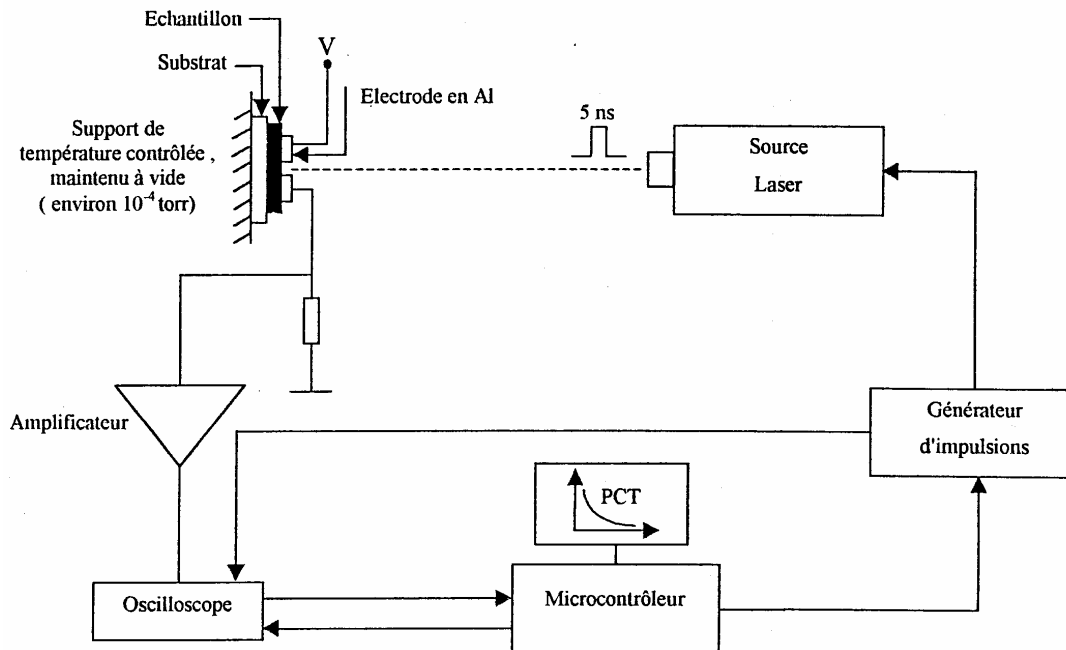


Figure 3.2: Système expérimental de mesure de la photoconductivité transitoire.

3.2 Multipliégeage

Le concept du multipliégeage ou interaction multiple avec les pièges est essentiel à la compréhension du processus de l'équilibre thermique entre les états localisés d'un niveau et les états étendus de la bande de conduction. La figure 3.3 montre la progression d'un porteur type (électron) dans les états étendus. Il est capturé et émis plusieurs fois par les états pièges avant qu'il ne se recombine à la fin. Une distinction doit donc être faite entre le temps qui s'est écoulé entre la génération et la recombinaison, qui est le temps détecté dans une expérience de TPC et au cours duquel un aspect lié à la recombinaison est observé, et le temps du libre parcours τ_f que le porteur dépense dans les états étendus et qui n'est pas du tout reflété par le photocourant transitoire. C'est lorsque τ_f dépasse le temps de piégeage τ_t ou celui de recombinaison τ_r que l'on peut dire que le porteur est capturé soit par un piège soit par un centre de recombinaison.

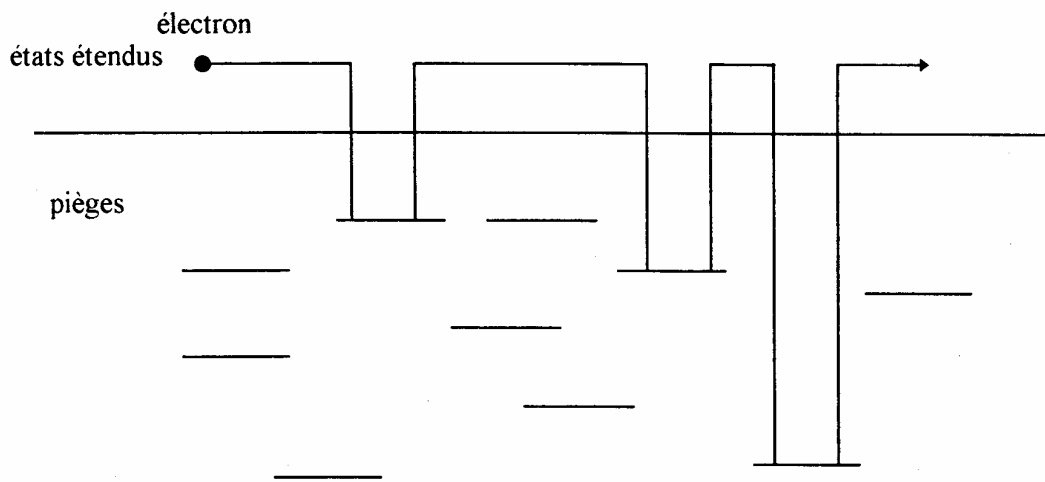


Figure 3.3: Mécanisme de conduction par multiépiégeage.

La figure 3.4 illustre le concept du multiépiégeage pour un système simple ayant un temps de recombinaison τ_R et un seul ensemble d'états de pièges de niveau d'énergie E_t ayant un temps de piégeage τ_t et un temps d'émission τ_{rel} , avec $\tau_t \ll \tau_{rel}$ [44]. A l'instant $t=0$ il se produit une photogénération d'électrons libres. La densité n des électrons libres chute d'abord à l'instant τ_t lorsque ces derniers sont capturés par les pièges (piégeage initial), et cela continue jusqu'à ce que le taux de capture $C_n n N_t (1-f)$ devient égal au taux d'émission $C_n N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_t}{k_B t}\right) N_t f$ ($N_t = g(E)dE$ étant la densité d'états totale). Il s'établit alors un quasi-équilibre thermique de Boltzmann entre les pièges et les états étendus, ce qui se traduit par une région plate du photocourant transitoire. Si τ_R est le temps de recombinaison virtuel (c'est-à-dire sans tenir compte du piégeage), le temps de recombinaison effectif que met l'électron dans la bande de conduction avant qu'il ne se recombine est tout simplement égal à τ_{rel} multiplié par le nombre de fois d'émission du porteur vers la bande de conduction $\frac{\tau_R}{\tau_t}$. Donc à l'instant $\tau_{rel} \frac{\tau_R}{\tau_t}$ le photocourant transitoire chute de nouveau, reflétant ainsi la recombinaison.

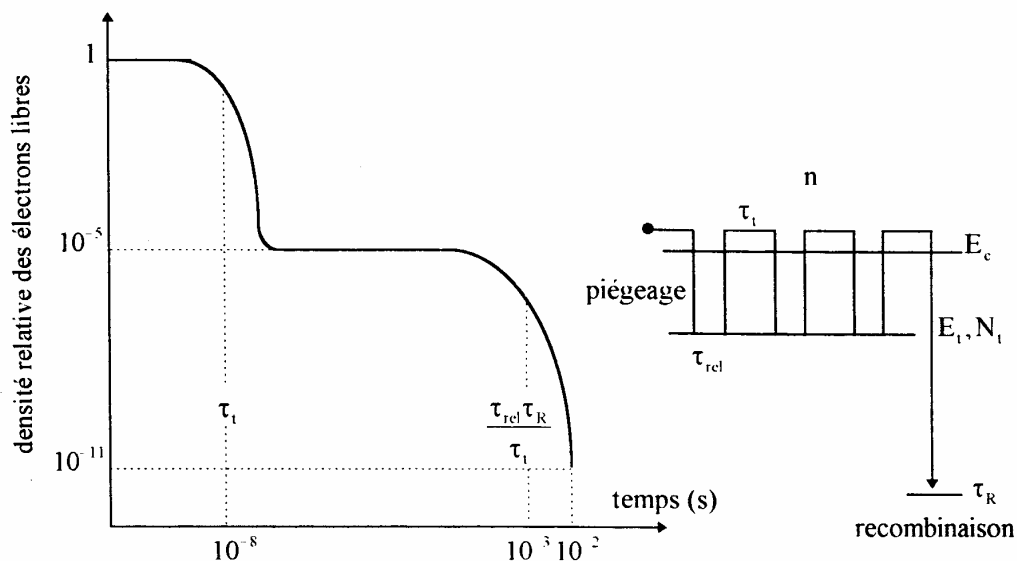


Figure 3.4: Simulation du photocourant transitoire pour un système composé d'un seul niveau de pièges ayant τ_R comme temps de recombinaison, τ_t comme temps de piégeage et τ_{rel} comme temps d'émission.

3.3 Le modèle de TROK

Ce modèle, conçu par Tiedje et Rose [45] et indépendamment par Orenstein et Kastner [46], est une interprétation physique du transport par multi-piégeage en présence d'une distribution de pièges. L'approche nécessite une queue de bande de distribution continue et d'allure convenable (exponentielle par exemple), et aussi l'absence de porteurs annihilés par recombinaison ou perdus par achèvement du transit. Dans de telles circonstances, la thermalisation est envisagée comme tenant place de telle manière qu'à l'instant t après l'excitation optique, la plupart des N_0 porteurs de charges photogénérés se concentrent dans des états proches (dans un intervalle d'énergie égale à $k_B T$) de 'l'énergie de démarcation' $E_d(t)$. Ce niveau d'énergie est défini comme étant la profondeur d'énergie pour laquelle les états ont un temps d'émission égal au temps écoulé t du photocourant transitoire. La différence d'énergie $E_c - E_d(t)$ est appelée énergie de thermalisation, elle est liée au temps de mesure (de la TPC) par la relation de thermalisation:

$$E_c - E_d(t) = k_B T \log(vt) \quad (3.2)$$

où v est la fréquence d'émission en E_c (attempt to escape frequency).

Dans tout ce qui suit, le seuil de mobilité E_c est considéré comme énergie de référence, les énergies devenant négatives en descendant dans le gap.

Les pièges peu profonds, ceux situés aux énergies supérieures à $k_B T$ au-dessus de $E_d(t)$, ont des temps d'émission beaucoup plus courts que t , de sorte que les taux de capture et d'émission soient égaux. Cette distribution du quasi-équilibre thermique est maintenue même lorsque la densité des électrons libres varie. Les pièges profonds, ceux situés aux énergies supérieures à $k_B T$ en dessous de $E_d(t)$, en moyenne ne sont pas du tout émis, ainsi leur occupation est constante avec l'énergie bien qu'augmentant avec le temps.

Une fonction d'occupation transitoire qui décrit bien le processus de thermalisation fut postulée par Schiff [47]:

$$f_d(E, t) = \frac{F(t)}{1 + \exp\left[\frac{E - E_d(t)}{k_B T}\right]} \quad (3.3)$$

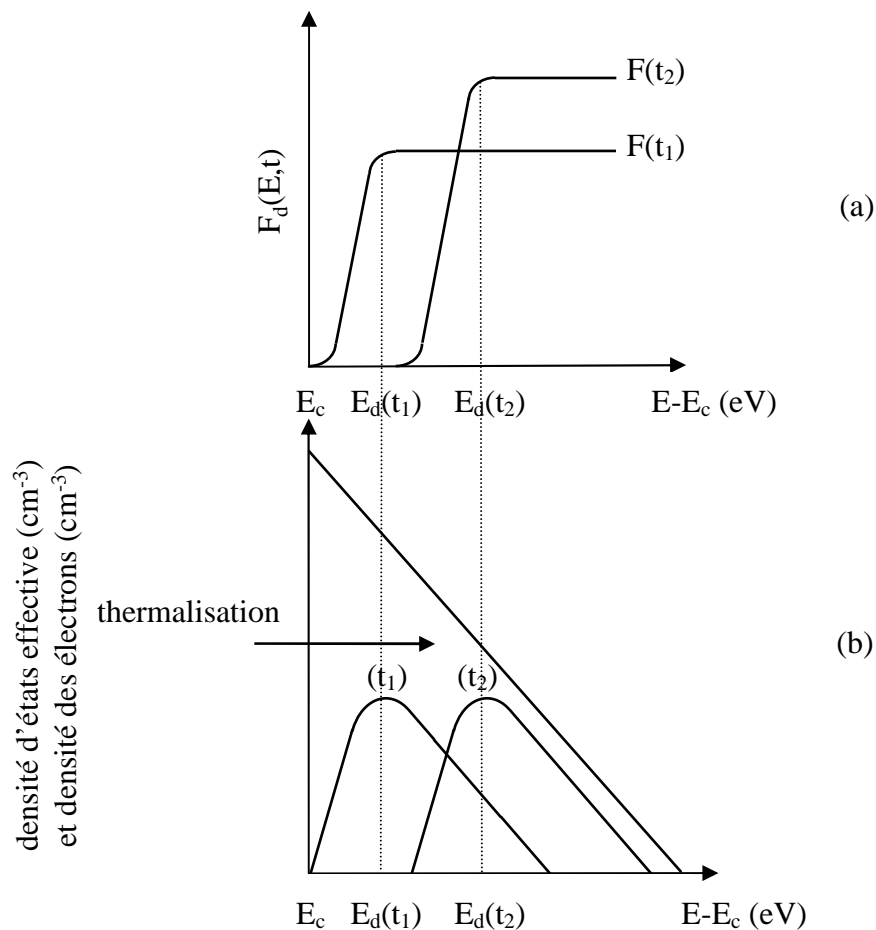


Figure 3.5: (a) Fonction d'occupation transitoire à deux instants successifs ($t_2 > t_1$). (b) Concentration des électrons piégés aux mêmes instants.

On voit bien que pour $E \ll E_d(t)$, $f(E) = F(t)$ ne dépend pas de l'énergie (figure 3.5(a)). Dans le cas d'une distribution exponentielle des états de la queue de bande de conduction, les électrons thermalisent, à travers ces derniers, sous forme de paquet dont le pic est situé en $E_d(t)$ (figure 3.5(b)).

3.4 Simulation numérique

Pour la simulation complète de la TPC, tenant compte des détails de toute la distribution des états du gap, y compris les liaisons pendantes, et de la contribution des trous, le lecteur pourra se référer à [48]. Pour notre part, on se contentera de décrire la simulation de la TPC avec les hypothèses suivantes:

- i. La conduction est assurée en majorité par les électrons.
- ii. La distribution des états qui intervient dans la TPC est seulement la partie de la queue de bande de conduction située au-dessus du niveau de Fermi.

3.4.1 Equations du système

La figure 3.6 illustre la position du problème de la TPC. On considère le semi-conducteur comme étant un système à N niveaux d'énergie E_i ($i = 1, \dots, N$) discrets très proches les uns des autres. Le i ème niveau, d'énergie E_i , est caractérisé par une densité d'états totale N_{ti} et une population en électrons piégés n_{ti} . En plus de l'équation de continuité exprimant le taux de variation $\frac{dn}{dt}$ de la concentration des électrons libres n , on peut écrire pour chaque niveau E_i une équation du taux de variation $\frac{dn_{ti}}{dt}$ de la concentration des électrons piégés n_{ti} . Il en résulte un système de N équations différentielles non linéaires du premier ordre couplées à résoudre numériquement, les taux $\frac{dn}{dt}$ et $\frac{dn_{ti}}{dt}$ s'exprimant en fonction des taux de capture et d'émission.

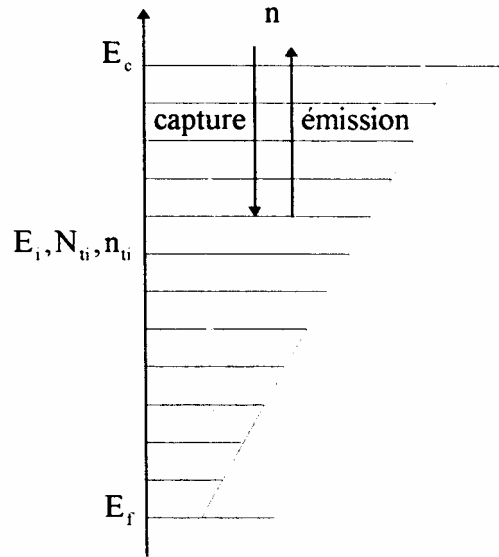


Figure 3.6: Représentation schématique d'une densité d'états continue par une rangée de niveaux d'énergie discrets.

En adoptant les notations $y_1 = n$ et $y_i = n_{i_i}$ pour $i = 2, \dots, N$, et les représentations

vectorielles $y = \begin{bmatrix} y_1 \\ \cdot \\ y_i \\ \cdot \\ y_N \end{bmatrix}$ et $f(y) = \begin{bmatrix} f_1(y) \\ \cdot \\ f_i(y) \\ \cdot \\ f_N(y) \end{bmatrix}$ avec $f_i(y) = \frac{dy_i}{dt}$, les équations des taux sont:

pour la bande de conduction:

$$\frac{dy_1}{dt} = -y_1 \sum_{i=2}^N \underset{\substack{\text{taux} \\ \text{de capture} \\ \text{des électrons}}}{C_{ni}} (N_{i_i} - y_i) + \sum_{i=2}^N y_i \underset{\substack{\text{taux} \\ \text{d'émission} \\ \text{des électrons}}}{C_{ni}} n_{li} - \frac{y_1 - n_0}{\tau_R} + G \quad (3.4)$$

taux de capture des électrons
taux d'émission des électrons
taux de recombinaison
taux de génération

et pour le i ème niveau localisé:

$$\frac{dy_i}{dt} = y_1 C_{ni} (N_{i_i} - y_i) - y_i C_{ni} n_{li} \quad i = 2, \dots, N \quad (3.5)$$

où $n_{li} = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_i}{k_B T}\right)$.

3.4.2 La solution numérique

On cherche à trouver le vecteur y noté y_{k+1} à l'instant t_{k+1} connaissant le vecteur y_k à l'instant précédent t_k . Le pas de discrétisation du temps est $dt_k = t_{k+1} - t_k$.

On a:

$$\left. \frac{dy}{dt} \right|_{k+1} = \frac{y_{k+1} - y_k}{dt_k} \quad (3.6)$$

et sachant que

$$\left. \frac{dy}{dt} \right|_{k+1} = f(y)_{k+1} = f(y_{k+1}) = f_{k+1} \quad (3.7)$$

c'est-à-dire

$$y_{k+1} = y_k + f_{k+1} dt_k. \quad (3.8)$$

Le développement de Taylor du premier ordre de f_{k+1} autour du point recherché y_{k+1} à l'instant t_{k+1} donne:

$$f_{k+1}^{s+1} = f_{k+1}^s + (y_{k+1}^{s+1} - y_{k+1}^s) \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_{k+1}^s \quad (3.9)$$

où s représente l'itération.

D'autre part, l'équation 3.8 écrite pour y_{k+1}^{s+1} et f_{k+1}^{s+1} donne:

$$y_{k+1}^{s+1} = y_k + f_{k+1}^{s+1} dt_k. \quad (3.10)$$

En substituant l'expression de f_{k+1}^{s+1} , on obtient:

$$y_{k+1}^{s+1} = y_k + f_{k+1}^s dt_k + (y_{k+1}^{s+1} - y_{k+1}^s) \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_{k+1}^s dt_k \quad (3.11)$$

et en posant:

$$\Delta y = y_{k+1}^{s+1} - y_{k+1}^s \quad (3.12)$$

on obtient un système linéaire en Δy :

$$\left[1 - \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_{k+1}^s dt_k \right] \Delta y = f_{k+1}^s dt_k - y_{k+1}^s + y_k. \quad (3.13)$$

Connaissant y_k et f_k , on résout le système 3.13 pour Δy puis on renouvelle y_{k+1} par

l'équation $y_{k+1}^{s+1} = y_{k+1}^s + \Delta y$ et on vérifie si $\frac{\Delta y}{y_{k+1}} \rightarrow 0$, sinon on passe à l'itération $s+1$ et

ainsi de suite.

L'écriture matricielle du système 3.13 est:

$$\left[\mathbf{I} - \mathbf{J}_{k+1}^s dt_k \right] \Delta \mathbf{y} = \mathbf{f}_{k+1}^s dt_k - \mathbf{y}_{k+1}^s + \mathbf{y}_k \quad (3.14)$$

où \mathbf{I} est la matrice unité $N \times N$ et \mathbf{J} la matrice jacobienne $N \times N$ dont les éléments sont:

$$\mathbf{J}_{ij} \Big|_{k+1}^s = \frac{\partial f_i}{\partial y_j} \Big|_{k+1}^s \quad \begin{array}{l} i = 1, \dots, N \\ j = 1, \dots, N \end{array} \quad (3.15)$$

La matrice \mathbf{J} a la structure suivante:

$$\mathbf{J} = \begin{bmatrix} \mathbf{J}_{11} & \cdot & \mathbf{J}_{1i} & \cdot & \mathbf{J}_{1N} \\ \cdot & \cdot & & \mathbf{0} & \\ \mathbf{J}_{i1} & & \mathbf{J}_{ii} & & \\ \cdot & \mathbf{0} & & \cdot & \\ \mathbf{J}_{N1} & & & & \mathbf{J}_{NN} \end{bmatrix}$$

Finalement la TPC est:

$$\sigma_{ph}(k) = q\mu_n [y_1(k) - n_0] \quad (3.16)$$

Les figures 3.7 et 3.8 montrent la TPC d'avant recombinaison dans un semi-conducteur amorphe, simulée par l'intermédiaire d'un modèle de densité d'états exponentielle de température caractéristique $T_c = 400\text{K}$, pour différentes températures et différentes photoexcitations respectivement. La figure 3.9 montre la TPC d'avant recombinaison dans un semi-conducteur cristallin, simulée à 200K par l'intermédiaire d'une densité d'états constituée de trois niveaux discrets de densités respectives 10^{17} , 10^{16} et 10^{17}cm^{-3} , positionnés respectivement à $0,2$, $0,3$ et $0,4\text{eV}$ en dessous du seuil de mobilité.

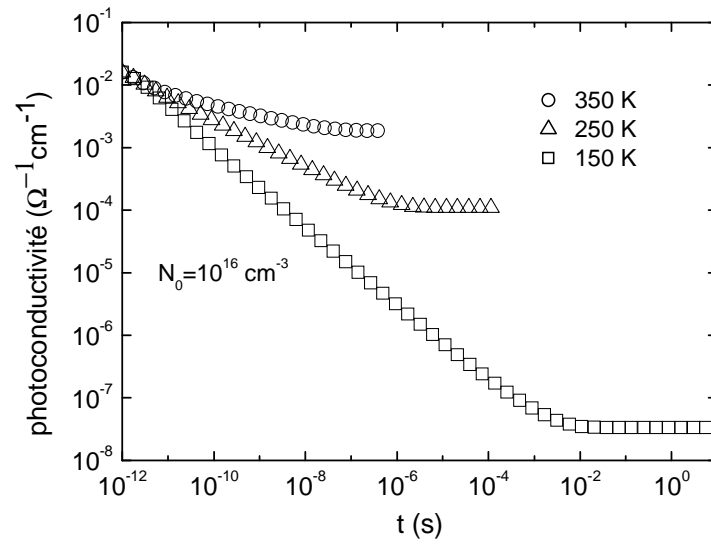


Figure 3.7: TPC de pré-recombinaison simulée pour différentes températures en adoptant un modèle de DOS exponentielle de température caractéristique $T_c = 400 \text{ K}$.

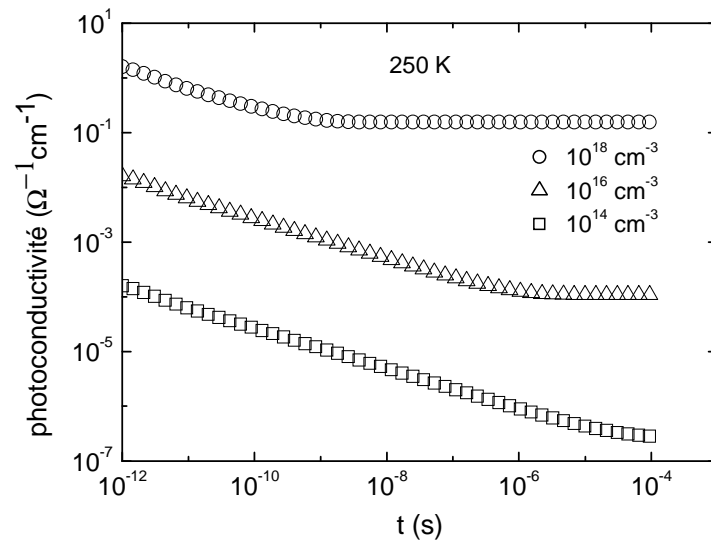


Figure 3.8: TPC de pré-recombinaison simulée pour différentes photoexcitations en adoptant le même modèle de DOS.

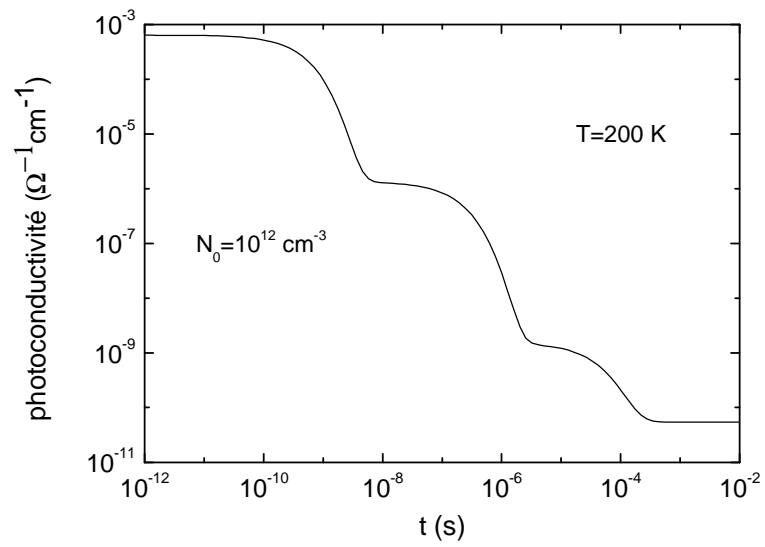


Figure 3.9: TPC de pré-recombinaison simulée à 200 K en adoptant une densité d'états constituée de trois niveaux discrets.

4 Détermination de la densité d'états

Les informations sur la distribution des états localisés dans les semi-conducteurs amorphes et cristallins sont importantes pour la compréhension de leurs propriétés électroniques fondamentales. Les défauts contrôlent les propriétés du transport électronique de ces matériaux et, par conséquent, l'applicabilité des dispositifs les utilisant. Comme la TPC dans les semi-conducteurs en couches minces est fortement influencée par la distribution énergétique des états localisés dans le gap, on a développé une technique spectroscopique d'extraction de la DOS à partir de la TPC. La distribution continue des états localisés résulte des interactions simultanées des porteurs libres en excès avec un large éventail de ces états. Si une densité des porteurs en excès est créée au moyen d'une courte impulsion lumineuse dans des échantillons avec une configuration coplanaire des électrodes, la TPC subséquente contient des informations utiles sur la distribution DOS dans le matériau.

4.1 Technique de la fonction d'occupation transitoire

Il s'agit d'une nouvelle méthode d'inversion directe de la photoconductivité transitoire pour la détermination de la densité des états localisés dans les matériaux semi-conducteurs. La méthode, dérivée du modèle de multiépiage, est basée sur le calcul préliminaire de la fonction d'occupation transitoire exacte. Elle est valable pour la gamme de temps de la TPC d'avant recombinaison.

4.1.1 Principe

A la différence des techniques des transformées de Fourier et de Laplace existantes [49-52], l'inversion est effectuée ici dans le domaine temporel. La méthode exploite la fonction d'occupation transitoire exacte, calculée avec précision à partir de la TPC. Cette technique spectroscopique transitoire recouvre des modèles de DOS arbitraires pré-proposés à partir des TPC simulées associées avec une grande résolution et sans influence de la température, que ce soit dans le cas de distributions continues pour les semi-conducteurs amorphes ou dans le cas de niveaux discrets pour les semi-conducteurs cristallins.

4.1.2 Théorie

La fonction d'occupation transitoire est calculée à partir de la TPC d'avant recombinaison simulée en utilisant une distribution arbitraire de DOS. On considère que le transport est dû aux électrons se trouvant dans les états étendus. Les porteurs libres en excès peuvent être capturés et émis à plusieurs reprises, par et à partir des états localisés. Ainsi le photocourant résultant est régi par les équations suivantes, pour les densités $n(t)$ et $n_t(E, t)$ des électrons libres et piégés, respectivement:

$$n(t) = N_0 - \int_{E_F}^{E_c} g(E)[1 - f(E)]f_t(E, t)dE, \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial n_t(E, t)}{\partial t} = -v(E)n_t(E, t) + C_n n(t)[g(E)dE - n_t(E, t)]. \quad (4.2)$$

N_0 est la densité des électrons photogénérés, ou la densité des électrons libres en excès à l'instant initial $t = 0$. $v(E)$ est le taux d'émission moyen à partir d'un piège d'énergie E , donné par:

$$v(E) = v_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \quad \text{pour } E \leq 0$$

où v_0 est la fréquence d'échappement du processus d'émission. Elle est liée au coefficient de capture C_n via la relation $v_0 = g(E_c)k_B T C_n$. On fixe le seuil de mobilité de la bande de conduction en $E_c = 0$, de sorte que E soit négative. L'intégrale dans l'équation 4.1 exprime l'excès de charge piégée. La densité occupée à l'équilibre thermique $g(E)f(E)$ est soustraite de la densité totale $g(E)$, puisque seuls les états vides interviennent dans la

capture des porteurs en excès, où $f(E) = \left[1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)\right]^{-1}$ est la distribution de Fermi,

avec E_F le niveau de Fermi à l'obscurité. La fonction d'occupation transitoire $f_t(E, t)$ est alors liée à $n_t(E, t)$ par:

$$n_t(E, t) = g(E)[1 - f(E)]f_t(E, t)dE. \quad (4.3)$$

En insérant l'équation 4.3 dans l'équation 4.2, l'équation de taux contrôlant la fonction d'occupation transitoire est:

$$\frac{\partial f_t(E, t)}{\partial t} + [C_n n(t) + v(E)]f_t(E, t) = \frac{C_n n(t)}{1 - f(E)} \quad (4.4)$$

avec $f_t(E,0) = 0$ pour $E > E_F$.

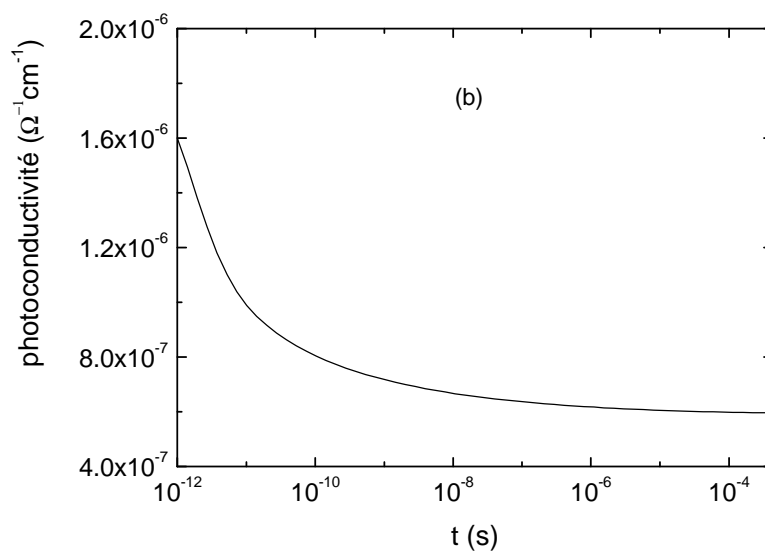
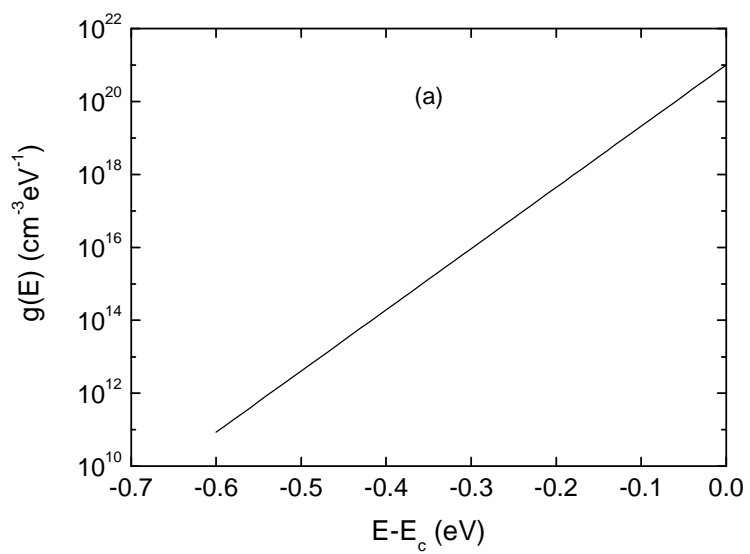
$f_t(E,0)$ désigne la fonction d'occupation à l'équilibre thermique pour les états de pièges avant la photoexcitation.

La solution de l'équation (4.4) après discrétisation peut être exprimée comme élément de matrice:

$$f_t(E_i, t_j) = \frac{f_t(E_i, t_{j-1}) + \frac{C_n n(t_j)(t_j - t_{j-1})}{1 - f(E_i)}}{1 + [C_n n(t_j) + v(E_i)](t_j - t_{j-1})} \quad \begin{array}{l} i = 1, \dots, M \\ j = 2, \dots, N \end{array} \quad (4.5)$$

avec $f_t(E_i, t_1) = 0$ la condition initiale, pour $i = 1, \dots, M$, et où M et N sont respectivement le nombre de niveaux discrets compris entre E_c et E_F et le nombre de points des données temps.

La figure 4.1(c) montre la variation de la fonction d'occupation transitoire calculée $f_t(E, t)$ en fonction de l'énergie, pour différents temps (cercles) et à 350 K, pour une distribution exponentielle des états localisés $g(E) = g(E_c) \exp\left(\frac{E}{k_B T_c}\right)$, où $g(E_c) = 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ et $T_c = 300 \text{ K}$ (figure 4.1(a)) en utilisant la TPC simulée associée de la figure 4.1(b) basée sur une technique des différences finies [48,53]. La fonction d'occupation déduite de la simulation comme étant le rapport $\frac{n_t(E, t)}{g(E)[1 - f(E)]dE}$ est également présentée dans la figure 4.1(c) (ligne continue). Les courbes $f_t(E, t)$ calculée et simulée se superposent complètement.



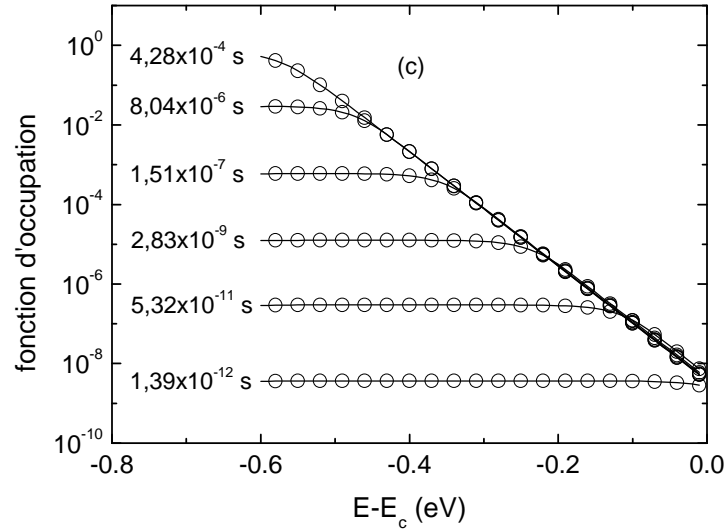


Figure 4.1: (a) Modèle de DOS exponentielle de température caractéristique $T_c = 300$ K . (b) TPC simulée à 350K pour la DOS de (a). (c) Fonction d'occupation transitoire pour six différents instants: calculée en utilisant l'équation 4.5 (cercles) et simulée comme étant

$$f_t(E, t) = \frac{n_t(E, t)}{g(E)[1 - f(E)]dE} \text{ (ligne continue).}$$

i. Densité des états localisés $g(E)$

Ecrité sous une forme discrète, l'équation 4.1 devient:

$$b(j) = \sum_{i=1}^M N_t(i)A(j, i) \quad j = 2, \dots, N \quad (4.6)$$

où j et i sont les indices du temps et de l'énergie, respectivement, et $N_t(i) = g(E_i)dE_i$. $g(E_i)$ est la densité d'états du i ème niveau localisé situé en dessous du seuil de mobilité. dE_i est l'espacement entre deux niveaux d'énergie discrets voisins de sorte que l'énergie du i ème niveau est $E_i = E_c - (i-1)dE_i$. Les éléments du vecteur $b(j)$ et les éléments de la matrice $A(j, i)$ sont, respectivement,

$$b(j) = N_0 - n(j),$$

$$A(j, i) = \left[1 + \exp\left(\frac{E_F - E_i}{k_B T}\right) \right]^{-1} f_t(i, j)$$

où $f_t(i, j)$ est obtenue à partir de l'équation 4.5.

Le vecteur DOS est alors donné par:

$$N_t = A^{-1}b. \quad (4.7)$$

Cette expression constitue le fondement de la méthode de pré-recombinaison transitoire qui mène à la distribution DOS $g(E)$ des états localisés en passant par la fonction d'occupation $f_t(i, j)$ (c'est-à-dire les données de TPC). L'équation 4.7 est une équation intégrale de Fredholm du premier type qui peut découler d'un problème mal conditionné et, par conséquent, a besoin d'une méthode de résolution itérative spéciale. La méthode employée ici est basée sur la régularisation de Tikhonov [54].

ii. Application à la TPC simulée

Pour évaluer la méthode proposée, on calcule $n(t)$ pour plusieurs distributions représentatives de pièges. On calcule alors la densité d'états à partir des données $n(t)$ en utilisant les équations 4.5 et 4.7 successivement.

a. Distribution DOS continue

Dans la figure 4.2, est représentée la densité d'états $g(E)$ reproduite, pour trois températures différentes, lorsque la distribution originale est une queue exponentielle $g(E) = g(E_c) \exp\left(-\frac{E}{k_B T_c}\right)$ de température caractéristique $T_c = 300 \text{ K}$. Les températures utilisées dans la simulation sont respectivement 250, 300 et 350 K. On peut voir que la DOS reconstruite est une représentation exacte de la DOS originale et ce indépendamment de la température.

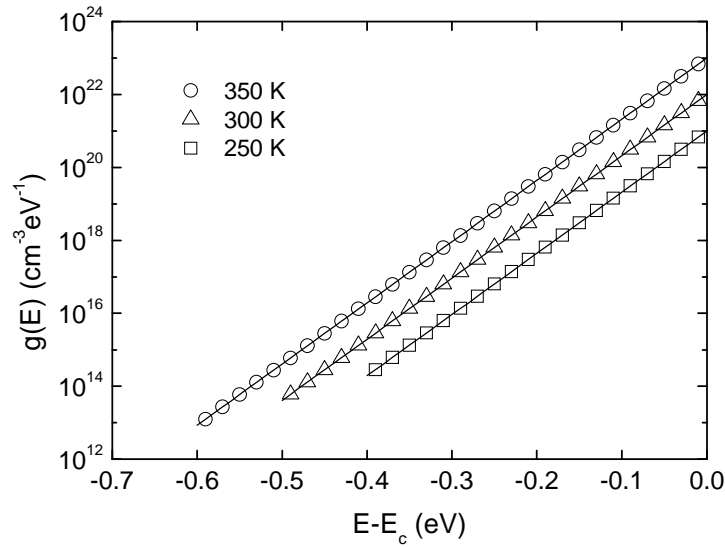


Figure 4.2: Distribution de DOS exponentielle avec $T_c = 300\text{ K}$ recouverte à partir de la TPC calculée $n(t)$, pour trois températures différentes (symboles). Les lignes continues indiquent le modèle de DOS. Pour la clarté de la figure, les courbes ont été multipliées par les facteurs 1, 10 et 10^2 , de bas (250 K) en haut (350 K).

Dans la figure 4.3, est représentée la densité d'états $g(E)$ reproduite lorsque la distribution originale est une distribution exponentielle de température caractéristique $T_c = 300\text{ K}$ à laquelle est ajoutée la distribution gaussienne suivante:

$$g(E) = g(E_c) \exp\left(\frac{E}{k_B T_c}\right) + g_g \exp\left[-\left(\frac{E - E_g}{E_w}\right)^2\right] \text{ où } g_g, E_g \text{ et } E_w \text{ sont respectivement la}$$

valeur de crête, la position énergétique à partir du seuil de mobilité et l'écart type (à un coefficient près) de la distribution gaussienne. La température utilisée dans la simulation est de 350 K. On peut voir également ici que la méthode proposée recouvre très précisément la DOS originale.

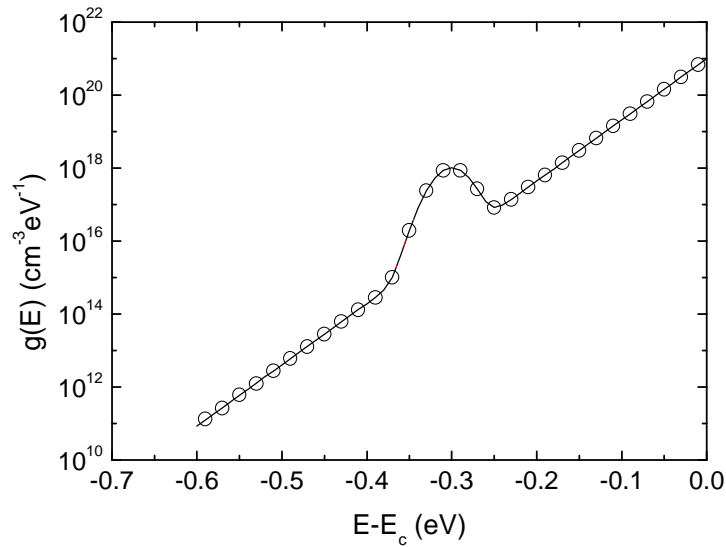


Figure 4.3: Distribution exponentielle plus gaussienne des états avec $T_c = 300\text{K}$, $g_g = 10^{18}\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$, $E_g = -0,3\text{eV}$ et $E_w = 25\text{meV}$ recouverte à partir de $n(t)$ calculée pour 350K (cercles). La ligne continue indique le modèle de DOS.

b. DOS discrète

Dans la figure 4.4, on teste la méthode en utilisant une densité d'états consistant en deux niveaux discrets de densités égales (10^{17}cm^{-3}), positionnés respectivement à $0,2$ et $0,5\text{eV}$ en dessous du seuil de mobilité, encadrant un troisième niveau discret de densité plus faible (10^{16}cm^{-3}), situé à $0,35\text{eV}$. La température utilisée dans la simulation est de 350K . On remarque que les niveaux discrets sont désormais représentés par des distributions $g(E)$ élargies, qui une fois intégrées devraient représenter la même densité totale. Il est clair que la méthode donne une reproduction assez nette de la distribution des niveaux discrets, permettant une identification facile du niveau central. Les positions énergétiques ont été récupérées avec une grande précision.

Les grandeurs physiques suivantes, adaptées aux semi-conducteurs amorphes et cristallins, ont été utilisées dans le calcul: $N_0 = 10^{12}\text{cm}^{-3}$, $C_n = 10^{-8}\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ et $\nu_0 = 10^{12}\text{s}^{-1}$.

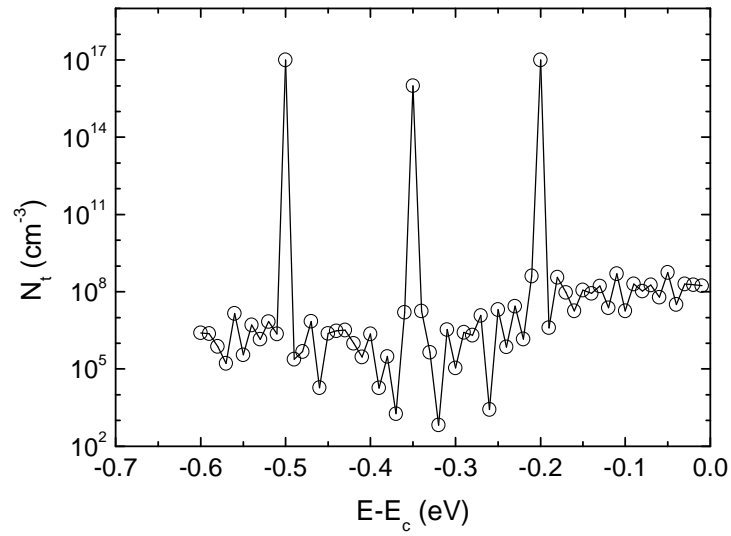


Figure 4.4: Densité d'états recouverte à partir de $n(t)$ calculée pour 350K et pour deux niveaux discrets, positionnés respectivement à 0,2 et 0,5eV en dessous du seuil de mobilité, de densité 10^{17} cm^{-3} , encadrant un troisième niveau discret situé à 0,35eV, de densité 10^{16} cm^{-3} .

5 Applications aux données expérimentales

Dans ce dernier chapitre on va appliquer la technique de la fonction d'occupation transitoire aux données expérimentales de TPC, prélevées sur deux échantillons de a-Si:H, l'un intrinsèque et l'autre dopé au phosphore, provenant du Laboratoire Carnegie de l'Université de Dundee, et sur un échantillon de GaAs:Cr provenant du Laboratoire de Génie Electrique de Paris. La méthode sera évaluée par la reconstitution de la TPC expérimentale par simulation numérique (voir section 3.4).

5.1 Méthodes expérimentales

5.1.1 Echantillons a-Si:H

L'échantillon dopé a été préparé par la décomposition d'un gaz de silane (SiH_4) par décharge luminescente RF (radio fréquence) en présence de 3 ppmv de PH_3 . Deux électrodes coplanaires en aluminium distantes de 0,5mm et de 5mm de largeur sont déposées sur la surface du film d'1 micron d'épaisseur, et la tension appliquée à travers le 'gap' est de 400V (c'est-à-dire un champ électrique de 8000V/cm). Pour l'échantillon intrinsèque, de 0,7 micron d'épaisseur, les électrodes sont entrelacées pour donner une section transversale de conduction effective de $1,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$, et le champ électrique appliqué est de $1,7 \times 10^4 \text{ V/cm}$. La source lumineuse employée est un laser à colorant pompé par un laser à azote (Laser Science VSL337 N_2), d'impulsion de 5 ns et avec un pic d'émission à 640nm, produisant des densités de porteurs photogénérés allant jusqu'à 10^{20} cm^{-3} , variées au moyen de filtres de densité neutre. Des impulsions laser en mode monocoup ou en mode répétitif de faible fréquence ($\ll 1\text{Hz}$) sont utilisées pour permettre la relaxation complète des porteurs de charge. Le photocourant transitoire est amplifié en cas de besoin, et mesuré à l'aide d'un oscilloscope Tektronix TDS380 enregistreur de signaux transitoires contrôlé par ordinateur. Les température allant de 120 à 400K sont obtenues dans un cryostat dont la pression sous vide est de l'ordre de 10^{-4} Torr . Le niveau de Fermi à l'obscurité E_F est estimé à partir de la mesure de la conductivité à l'obscurité, il se trouve à 0,75eV en dessous de E_c pour l'échantillon intrinsèque (0,5eV dans le cas de l'échantillon dopé).

5.1.2 Echantillon GaAs:Cr

L'échantillon étudié fait partie d'une plaquette de GaAs semi-isolant dopé au chrome, de $400\mu\text{m}$ d'épaisseur, croissant dans la direction [100] par la méthode encapsulée liquide de Czochralski en vertu de l'encapsulation B_2O_3 . Une rangée de deux électrodes ohmiques et parallèles en AuGeNi coplanaires a été déposée sur la surface polie du substrat. Le 'gap' entre les deux électrodes est de $0,8\text{mm}$. Une seule lamelle de $4\times 9\text{mm}^2$, découpée de la plaquette, a été montée sur le doigt froid d'un cryostat. Une tension continue de 8V a été appliquée entre les électrodes durant toute l'expérience. Les caractéristiques complètes du matériau (mobilité, etc.) sont données dans [55]. Dans l'expérience de TPC on mesure les variations, avec le temps, d'un courant résultant de l'illumination de l'échantillon par une courte impulsion (3ns dans notre cas) de lumière visible (670nm). La longueur d'onde de la lumière est choisie suffisamment petite de sorte que l'énergie du photon soit plus élevée que le gap pour arriver à la génération de bande à bande mais suffisamment grande pour avoir une profondeur de pénétration dans l'échantillon aussi grande que possible afin de réduire au minimum l'influence possible des états de surface. Le courant est amplifié et enregistré à partir de 10ns jusqu'à une valeur maximale de 2s . Ses variations sont généralement d'une centaine de μA à quelques pA . Toutes les expériences ont été réalisées sous vide dans un cryostat dynamiquement pompé (pression résiduelle d'environ 10^{-5}mTorr) à différentes températures, variant de 90K à 300K . Le niveau de Fermi à l'obscurité E_F se trouve à $0,715\text{eV}$ en dessous de E_c pour un gap de $1,43\text{eV}$.

5.2 Résultats et interprétations

Dans ce qui suit, on va déterminer le profil énergétique de la DOS à partir des TPC expérimentales pour les deux échantillons de a-Si:H et l'échantillon de GaAs:Cr. Des TPC sont alors générées par simulation numérique, en utilisant cette DOS, et comparées aux TPC expérimentales.

5.2.1 Echantillon a-Si:H intrinsèque

La figure 5.1 montre un ensemble de six TPC expérimentales à 155 , 190 , 225 , 260 , 293 et 330K mesurées avec une densité d'excitation $N_0 = 2\times 10^{14}\text{cm}^{-3}$. La chute de la courbe à 330K aux courts instants ($1-10\text{ns}$) reflète le processus du piégeage profond [56]. Les courbes présentent une longue région, de loi en puissance approximativement,

coincée entre la région du piégeage profond et celle de recombinaison. Les processus de thermalisation deviennent plus lents lorsque la température diminue, et les caractéristiques des TPC correspondantes se décalent lorsque les temps s'allongent en conséquence.

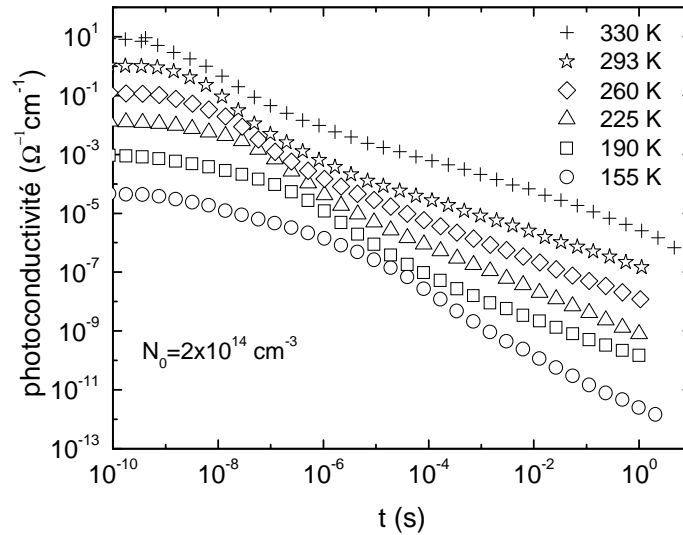


Figure 5.1: TPC mesurées à six températures différentes (155, 190, 225, 260, 293 et 330K) avec une densité d'excitation $N_0 = 2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Pour la clarté de la figure, les courbes ont été échelonnées par les facteurs 1, 10, 10^2 , 10^3 , 10^4 et 10^5 , du bas (155 K) vers le haut (330 K).

La figure 5.2 montre une portion de la densité d'états déterminée à partir de la TPC mesurée à 155K de la figure 5.1. La courbe en ligne continue représente le modèle de DOS obtenu par l'approximation de la DOS expérimentale par l'équation 5.1.

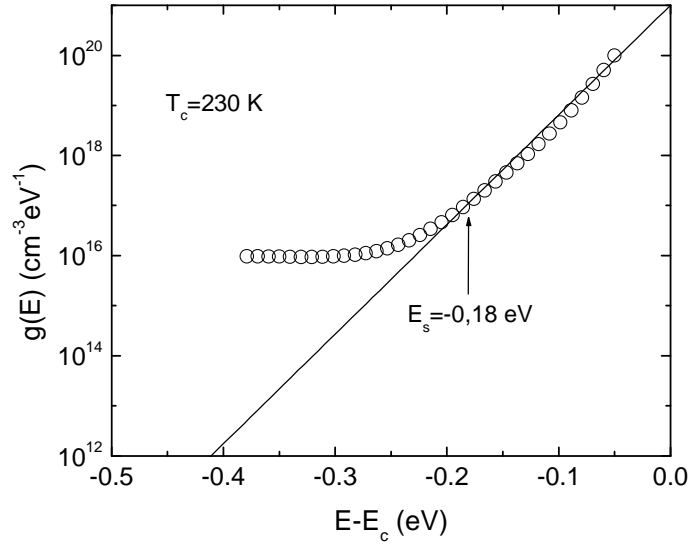


Figure 5.2: Densité d'états obtenue à partir de la TPC à 155 K de la figure 5.1. La courbe en ligne continue représente le modèle de DOS donné par l'équation 5.1.

Le résultat est une queue de bande de conduction exponentielle bien définie, de température caractéristique T_c . Le modèle de DOS a été construit à partir de la meilleure approximation de la DOS expérimentale par l'expression suivante:

$$g(E) = G_c \exp\left(\frac{E}{k_B T_c}\right) \quad (5.1)$$

L'approximation par la méthode des moindres carrés donne $G_c = g(E_c) = 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ et $T_c = 230 \text{ K}$.

Les paramètres utilisés pour déterminer la DOS sont les suivants:

$$\mu_n = 10 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}, C_n = 2 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ et } v_0 = 10^{12} \text{ s}^{-1}.$$

La figure 5.3 montre la TPC de pré-recombinaison simulée numériquement à 155 K (courbe en ligne continue) en utilisant le modèle de DOS de la figure 5.2. La TPC expérimentale correspondante y est aussi représentée. Il s'avère que la TPC simulée s'aligne rigoureusement avec l'expérimentale dans la région de pré-recombinaison. La flèche indique l'instant $t_s = 1 \mu\text{s}$ qui marque le début de la déviation de la TPC expérimentale de la TPC simulée. On peut donc conclure que t_s est également le moment du début de la recombinaison. Le niveau d'énergie correspondant à t_s est

$E_s = -k_B T \text{Log}(v_0 t_s) = -0,18 \text{eV}$, il marque le début de la déviation de la DOS expérimentale du modèle de DOS (voir l'indication par la flèche sur la figure 5.2). Cette déviation menant à une partie incorrecte de la DOS expérimentale est alors due à la recombinaison.

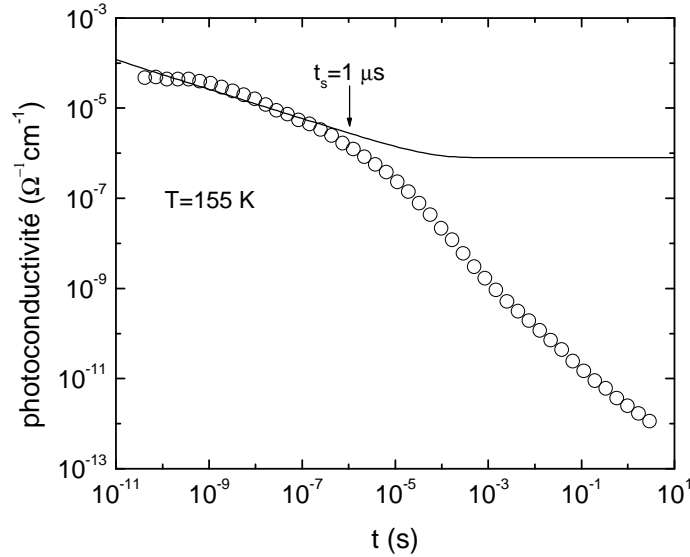


Figure 5.3: TPC de pré-recombinaison simulée (ligne continue) à 155K en utilisant le modèle de DOS de la figure 5.2, montrant une bonne reconstitution de la TPC expérimentale correspondante (cercles).

5.2.2 Echantillon a-Si:H dopé

La figure 5.4 montre un ensemble de cinq TPC expérimentales à 150, 200, 250, 290 et 310K mesurées avec une densité d'excitation $N_0 = 10^{16} \text{cm}^{-3}$. Ces courbes décroissent avec des pentes très faibles, indiquant le transport non dispersif autour d'un certain niveau d'énergie peu profond [57]. Elles ne montrent aucun transport intermédiaire entre les régions de non dispersion et de recombinaison. De même que pour les courbes 'intrinsèques', les processus de thermalisation deviennent plus lents avec la diminution de la température, et les caractéristiques des TPC correspondantes se décalent lorsque les temps s'allongent en conséquence.

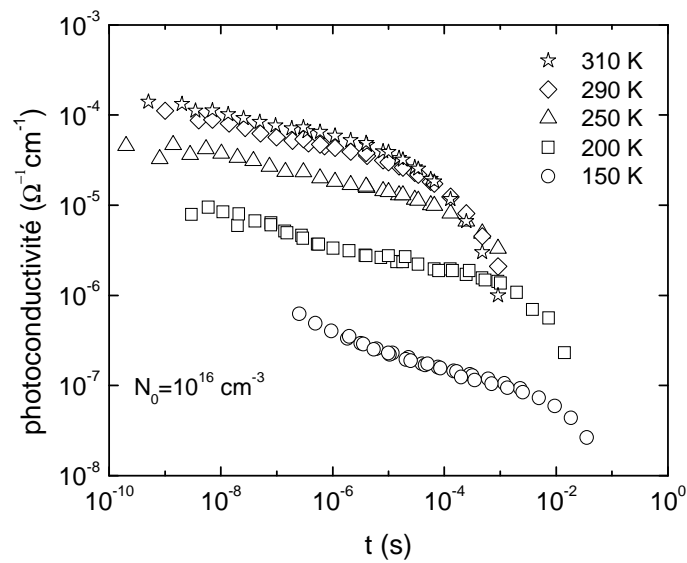


Figure 5.4: TPC mesurées à cinq températures différentes (150, 200, 250, 290 et 310K) avec une densité d'excitation $N_0 = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

La figure 5.5 montre une portion de la densité d'états déterminée à partir de la TPC mesurée à 150K de la figure 5.4. La courbe en ligne continue représente le modèle de DOS obtenu par l'approximation de la DOS expérimentale par l'équation 5.2.

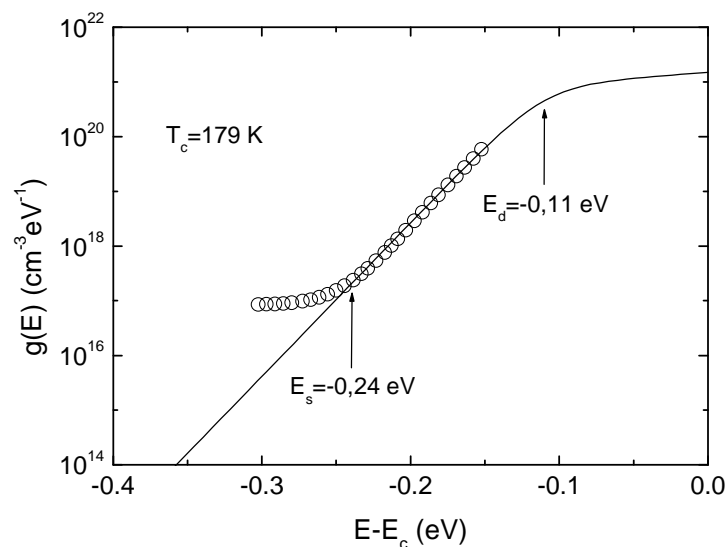


Figure 5.5: Densité d'états obtenue à partir de la TPC à 150K de la figure 5.4. La courbe en ligne continue représente le modèle de DOS donné par l'équation 5.2.

Le résultat est une queue de bande de conduction exponentielle raide, de température caractéristique T_c , avec une légère déviation vers E_c au sommet. L'effet du dopage sur la forme de la queue est remarquable, la densité d'états d'énergies autour du pic de la bande des donneurs (P) de niveau E_d compris entre 0,1 et 0,2eV en dessous de E_c [4] se trouve à croître avec le dopage. La DOS est donc une large distribution au-dessus de E_d et une queue étroite en dessous, de sorte que le profil de la queue de bande de conduction peut être approximé par le modèle de DOS suivant:

$$g(E) = G_c \exp\left(\frac{E}{k_B T_{c1}}\right) \left[1 - \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_d}{k_B T_{c2}}\right)} \right] \quad (5.2)$$

L'expression 5.2 indique que le modèle de DOS présente deux parties exponentielles, une au-dessus de E_d avec une température caractéristique haute T_{c1} et une autre en dessous de E_d avec une température caractéristique basse $T_c = \frac{T_{c1} T_{c2}}{T_{c1} + T_{c2}}$. L'approximation par la méthode des moindres carrés donne $G_c = 1,5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$, $E_d = 0,11 \text{ eV}$ en dessous de E_c , $T_{c1} = 2500 \text{ K}$ et $T_{c2} = 193 \text{ K}$ entraînant $T_c \approx 179 \text{ K}$.

Les paramètres utilisés pour déterminer la DOS sont les mêmes que dans le cas de l'échantillon intrinsèque.

La figure 5.6 montre la TPC de pré-recombinaison simulée numériquement à 150K (courbe en ligne continue) en utilisant le modèle de DOS de la figure 5.5. La TPC expérimentale correspondante y est aussi représentée. Il s'avère que la TPC simulée s'aligne rigoureusement avec l'expérimentale dans la région de pré-recombinaison. La flèche indique l'instant $t_s = 200 \mu\text{s}$ qui marque le début de la déviation de la TPC expérimentale de la TPC simulée. On peut donc conclure que t_s est également le moment du début de la recombinaison. Par conséquent, la région plate de transport non dispersif est rattrapée par la région de recombinaison. Le niveau d'énergie correspondant à t_s est $E_s = -k_B T \log(v_0 t_s) = -0,24 \text{ eV}$, il marque le début de la déviation de la DOS expérimentale du modèle de DOS (voir l'indication par la flèche sur la figure 5.5). Cette déviation menant à une partie incorrecte de la DOS expérimentale est alors due à la recombinaison.

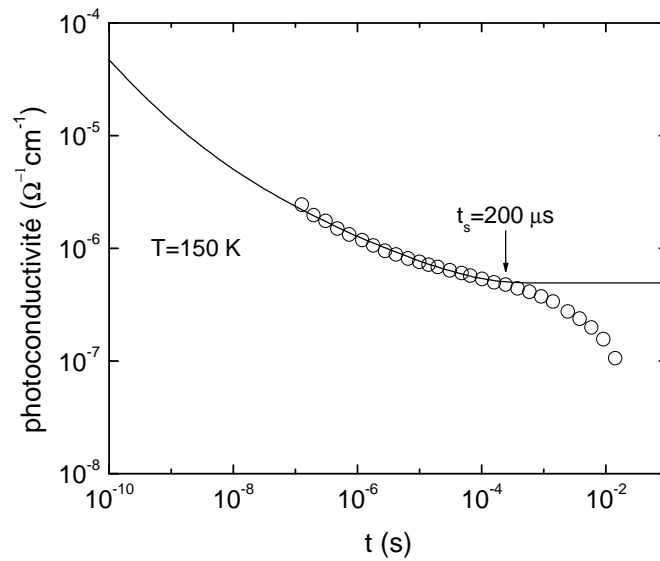


Figure 5.6: TPC de pré-recombinaison simulée (ligne continue) à 150 K en utilisant le modèle de DOS de la figure 5.5, montrant une bonne reconstitution de la TPC expérimentale correspondante (cercles).

5.2.3 Echantillon GaAs:Cr

La TPC de la figure 3.9 de la section 3.4.2 montre une première chute à des temps très courts correspond au piégeage des porteurs de charge dans les différents pièges disponibles. Un premier plateau apparaît lorsqu'un pseudo-équilibre s'installe entre les porteurs libres et les porteurs piégés dans les états de défauts les plus proches de la bande à l'échelle de temps de l'expérience. Ce plateau s'achève lorsque le temps devient plus grand que l'inverse du taux d'émission du piège considéré. Cela signifie que tous les porteurs piégés dans ces défauts ont été émis et piégés par et dans les autres défauts situés plus en profondeur dans l'énergie ou avec des temps d'émission plus longs. Ce processus se répète pour chaque piège qui a une valeur inverse du taux d'émission qui s'inscrit dans l'échelle de temps de l'expérience et, finalement, s'achève avec une dernière chute correspondant à la recombinaison finale des porteurs en excès.

Expérimentalement les plateaux ne sont pas vraiment horizontaux mais présentent une pente plus ou moins prononcée. Ceci est illustré dans la figure 5.7 qui montre la TPC expérimentale à 175 K mesurée avec une densité d'excitation $N_0 = 6,25 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$.

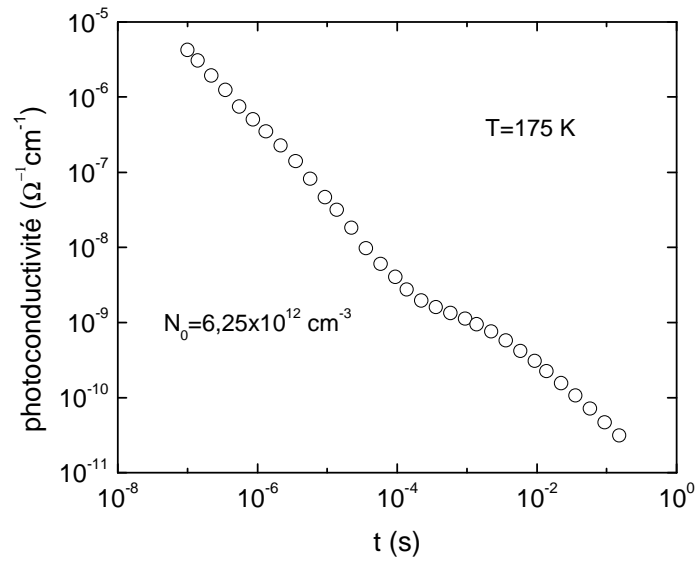


Figure 5.7: TPC mesurée à $T = 175\text{ K}$ avec une densité d'excitation $N_0 = 6,25 \times 10^{12}\text{ cm}^{-3}$.

La figure 5.8 montre une portion de la densité d'états déterminée à partir de la TPC mesurée à $T = 175\text{ K}$ de la figure 5.7. La courbe en ligne continue représente le modèle de DOS obtenue par l'approximation de la DOS expérimentale par l'équation 5.3.

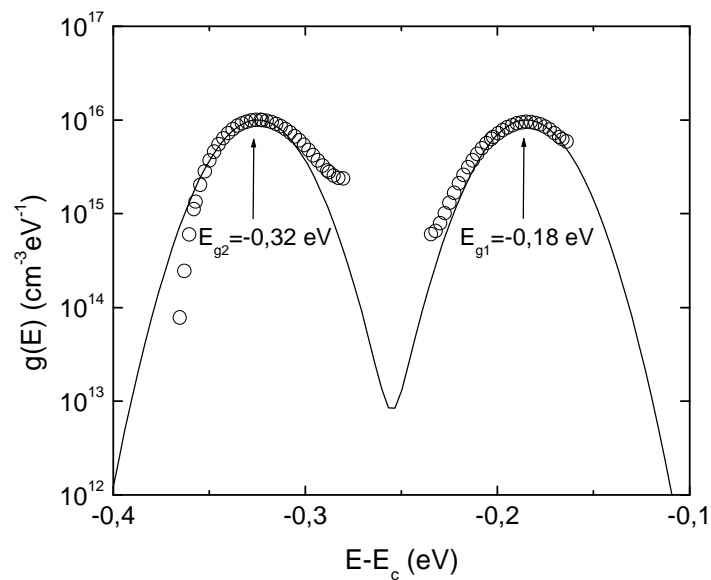


Figure 5.8: Densité d'états obtenue à partir de la TPC à 175 K de la figure 5.7. La courbe en ligne continue représente le modèle de DOS donné par l'équation 5.3.

Le résultat est une distribution d'états formée de deux niveaux discrets de même densité, positionnés respectivement à 0,18eV et 0,32eV en dessous du seuil de mobilité [58]. Le modèle de DOS est a été construit à partir de la meilleure approximation de la DOS expérimentale par la somme de deux composantes gaussiennes:

$$g(E) = \sum_{i=1}^2 g_{gi} \exp \left[- \left(\frac{E - E_{gi}}{E_{wi}} \right)^2 \right] \quad (5.3)$$

où g_{gi} , E_{gi} et E_{wi} sont respectivement les valeurs maximales des deux pics, leurs positions énergétiques à partir du seuil de mobilité et les écarts type (à un coefficient près) des deux distributions gaussiennes. L'approximation par la méthode des moindres carrés donne $g_{g1} = g_{g2} = 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$, $E_{g1} = -0,185 \text{ eV}$, $E_{g2} = -0,325 \text{ eV}$ et $E_{w1} = E_{w2} = 25 \text{ meV}$.

Les paramètres utilisés pour déterminer la DOS sont les suivants:

$$\mu_n = 4400 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}, \quad N_c = 9,0452 \times 10^{13} \text{ T}^{\frac{3}{2}} \quad (4,7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ à } 300 \text{ K}), \quad v = \left(\frac{T}{300} \right)^2 v_0$$

où $v_0 = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ et $C_n = \frac{v}{N_c}$.

La figure 5.9 montre la TPC de pré-recombinaison simulée numériquement à 175K (courbe en ligne continue) en utilisant le modèle de DOS de la figure 5.8. La TPC expérimentale correspondante y est aussi représentée. Il s'avère que la TPC simulée s'aligne rigoureusement avec l'expérimentale dans la région de pré-recombinaison. La flèche indique l'instant $t_s = 2 \text{ ms}$ qui marque le début de la déviation de la TPC expérimentale de la TPC simulée. On peut donc conclure que t_s est également le moment du début de la recombinaison.

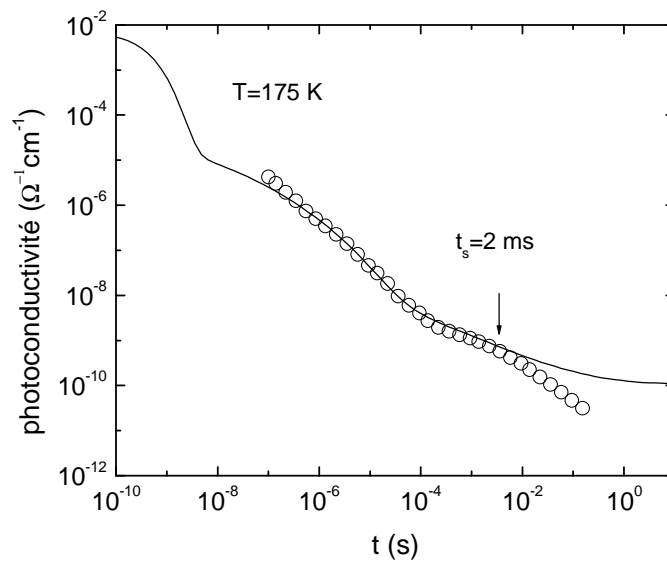


Figure 5.9: TPC de pré-recombinaison simulée (ligne continue) à 175 K en utilisant le modèle de DOS de la figure 5.8, montrant une bonne reconstitution de la TPC expérimentale correspondante (cercles).

Conclusion

Dans ce travail, on a en premier lieu analysé et modélisé la photoconductivité transitoire (TPC) dans l'intervalle de temps d'avant recombinaison dans les semi-conducteurs dans le but de déterminer la distribution de la densité des états localisés dans le 'gap' de ces derniers.

Après, on a développé et examiné une nouvelle méthode d'inversion directe de la photoconductivité transitoire de pré-recombinaison: après avoir calculé et avec exactitude la fonction d'occupation transitoire à partir de cette même TPC, on en a déduit et sans approximations la densité d'états [59]. Celle-ci (la méthode) a été validée d'une part, par la restitution de modèles de DOS arbitraires à partir des TPC d'avant recombinaison simulées correspondantes et ce indépendamment de la température de 'mesure' et, d'autre part, par son application aux données expérimentales de TPC prélevées sur deux échantillons de a-Si:H, l'un intrinsèque et l'autre dopé, et sur un échantillon de GaAs:Cr. Pour le premier échantillon, on a obtenu une forme exponentielle de la densité d'états de température caractéristique d'environ 230K, pour le second, une décroissance exponentielle très raide de la densité d'états à partir de 0,11eV en dessous du seuil de mobilité, de température caractéristique d'environ 179K, et pour le troisième, deux bandes gaussiennes, comme forme de la densité d'états, de pics d'hauteur $10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ et centrées aux énergies 0,18 et 0,32eV respectivement en dessous du seuil de mobilité.

Des TPC générées par simulation numérique, par l'intermédiaire des profils des DOS ainsi obtenus, ont permis de reconstituer fidèlement les données expérimentales de TPC à différentes températures.

Comparativement à d'autres techniques spectroscopiques qui ne détectent la densité d'états que de façon indirecte et avec approximations, la nouvelle méthode donne de meilleurs résultats.

A la fin, il serait souhaitable, dans un travail futur, d'approfondir la présente étude pour dériver, toujours à partir de la TPC, une méthode plus générale qui serait valable pour les deux régimes de pré- et de post-recombinaison à la fois, et par conséquent balayer les niveaux d'énergie les plus profonds.

Références

- [1] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* 109 (1958) 1492.
- [2] S. Mahajan, *Materials, Properties and Preparation*, volume 3a, North-Holland (1994), p. 659-771.
- [3] W. E. Spear, P. G. LeComber, *Phil. Mag.* 33 (1976) 935.
- [4] R. A. Street, *Hydrogenated amorphous silicon*, Cambridge University Press (1991).
- [5] D. Adler, in *semiconductors and semimetals*, vol. 21A, ed. J. I. Pankove, Academic Press, New York (1984), p. 291.
- [6] Y. Bar-Yam, D. Adler and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. Lett.* 57 (1986) 467.
- [7] F. Urbach, *Phys. Rev.* 92 (1953) 1324.
- [8] N. F. Mott, *Adv. Phys.* 16 (1967) 49.
- [9] V. Halpern, *Phil. Mag. B* 54 (1986) 473-482.
- [10] M. J. Powell and S. C. Deane, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 10815.
- [11] D. L. Staebler and C. R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.* 31 (1977) 292.
- [12] M. Stutzmann, *Phil. Mag. B* 56 (1987) 63.
- [13] G. Schumm, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 2427.
- [14] R. A. Street, J. Kakalios, C. C. Tsai and T. M. Hayes, *Phys. Rev. B* 35 (1987) 1316.
- [15] N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-crystalline Materials*, Cambridge University Press (1970).
- [16] N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford (1971).
- [17] M. P. Schmidt, *Thèse de Doctorat de l'Université de Paris-Sud* (1984).
- [18] M. H. Cohen, H. Fritzsche and S. R. Ovshinsky, *Phys. Rev. Lett.* 22 (1969) 1065.
- [19] M. H. Brodsky, *Topic in Applied Physics*, Springer-Verlag (1985).
- [20] B. Boittiaux, *Les Composants Semiconducteurs*, Tec & Doc, Lavoisier, Paris (1993).
- [21] T. Tauc, *Amorphous and Liquid Semiconductors*, Plenum Press, New York (1974).
- [22] F. Urbach, *Phys. Rev.* 92 (1953) 1324.
- [23] D. Redfield, *Solid State Commun.* 44 (1982) 1374.
- [24] R. A. Smith, *Semiconductors*, Cambridge University Press (1978).
- [25] N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford (1979).
- [26] C. Main, *Ph.D. Thesis*, University of Edinburgh (1974).

- [27] S. M. Ryvkin, *Photoelectric Effects in Semiconductors*, Consultants Bureau, New York (1964).
- [28] W. Shockley and W. T. Read, *Phys. Rev.* 87 (1952) 835.
- [29] B. T. Kolomiets and V. M. Lyubin, *Phys. Status Solidi, A* 17 (1973) 11.
- [30] J. G. Simmons and G. W. Taylor, *Phys. Rev. B* 4 (1971) 502.
- [31] A. Rose, *Concepts in Photoconductivity and Allied Problems*, Krieger, New York (1978).
- [32] K. Weiser, R. Fischer and M. H. Brodsky, *Proc. Tenth Int. Conf. Physics of Semiconductors*, US Atomic Energy Commission, Oak Ridge (1970), p. 667.
- [33] C. Main and A. E. Owen, *Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors*, eds. P. G. Le Comber and J. Mort, Academic Press, London (1973), p. 527.
- [34] T. C. Arnoldussen, R. H. Bube, E. A. Fagen and S. Holmberg, *J. Appl. Phys.* 43 (1972) 1798.
- [35] M. Hamman, G. J. Adriaenssens and W. Grevendonk, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 18 (1985) 2151.
- [36] M. Hamman, Ph.D. Thesis, Catholic University of Leuven (1983).
- [37] P. Nagels, *Amorphous Semiconductors*, ed. M. H. Brodsky, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1979).
- [38] G. J. Adriaenssens, *Philos. Mag. B* 62 (1990) 79.
- [39] R. H. Bube, J. E. Mahan, R. T. S. Shiah and H. A. Vander Plas, *Appl. Phys. Lett.* 25 (1974) 419.
- [40] T. C. Arnoldussen, C. A. Menezes, Y. Nakagawa and R. H. Bube, *Phys. Rev. B* 9 (1974) 3377.
- [41] J. M. Marshall, C. Main and A. E. Owen, *J. Non-Cryst. Solids* 8-10 (1972) 760.
- [42] G. J. Adriaenssens, presented at the Solid State Conf., Mansoura, Egypt (1988).
- [43] J. G. Simmons and G. W. Taylor, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 7 (1974) 3051.
- [44] D. P. Webb, Ph.D. Thesis, University of Abertay, Dundee (1994).
- [45] T. Tiedje and A. Rose, *Solid State Commun.* 37 (1980) 49.
- [46] J. Orenstein and M. A. Kastner, *Phys. Rev. Lett.* 46 (1981) 1421.
- [47] E. A. Schiff, *Phys. Rev. B* 24 (1981) 6189.
- [48] C. Main, J. Berkin and A. Merazga, *New Physical Problems in Electronic Materials*, ed. M. Borisov, N. Kirov, J. M. Marshall and A. Vavrek, World Scientific, Singapore (1991).

- [49] C. Main, R. Brüggemann, D. P. Webb and S. Reynolds, *Solid State Commun.* 83 (1992) 401.
- [50] C. Main, *Proceedings of MRS Symposium A*, Vol. 467, ed. M. Hack, E. A. Schiff, S. Wagner, A. Matsuda and R. Schropp, (MRS, Warrendale PA 1997), Ch. 143, p. 167.
- [51] C. Main and S. Reynolds, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 3085.
- [52] H. Naito, J. Ding and M. Okuda, *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 1830.
- [53] S. Grabtchak and M. Cocivera, *Phil. Mag. B* 79 (1999) 49.
- [54] J. Weese, *Comput. Phys. Commun.* 69 (1992) 99.
- [55] C. Longeaud, J. P. Kleider, P. Kaminski, R. Kozłowski, M. Pawłowski and J. Cwirko, *Semicond. Sci. Technol.* 14 (1999) 747.
- [56] H. Antoniadis and E. A. Schiff, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 9482.
- [57] H. Oheda, *J. Appl. Phys.* 62 (1987) 3803.
- [58] H. Belgacem, A. Merazga and C. Longeaud, *Semicond. Sci. Technol.* 20 (2005) 56-61.
- [59] H. Belgacem and A. Merazga, *Solid-State Electronics* 52 (2008) 73-77.



Determination of the density of localized states in semiconductors from the pre-recombination transient photoconductivity

H. Belgacem*, A. Merazga

Laboratory of Metallic and Semiconducting Materials, Faculty of Science and Engineering, University Mohamed Khider, BP 148, 07000 Biskra, Algeria

Received 6 December 2006; received in revised form 1 July 2007; accepted 17 July 2007
Available online 31 August 2007

The review of this paper was arranged by Prof. Y. Arakawa

Abstract

In this paper we present a new transient photoconductivity (TPC) inversion method for the determination of the density of localized states (DOS) energy distribution $g(E)$ in thin film semiconductor materials with exact matrix solution for $g(E)$. The method, derived from the multiple trapping model, is based on prior determination of the exact transient trap occupation function and applies to the pre-recombination time range of the TPC. It is demonstrated by application to simulated TPC data that high energy resolution can be achieved for the case of continuous DOS distribution, appropriate to amorphous semiconductors, as well as for discrete level DOS such as in crystalline semiconductors.

© 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Amorphous semiconductors; Photoconductivity; DOS; Pre-recombination; Occupation function

1. Introduction

Information on localized states distribution in both amorphous and crystalline semiconductors is important for the understanding of their fundamental electronic properties. Since the TPC in thin film semiconductors is strongly influenced by the energetic distribution of localized states in the band gap, several spectroscopy techniques for the DOS extraction from the TPC have been developed [1–10]. The continuous distribution of localized states results in simultaneous interactions of excess free carriers with a wide range of these states. If an excess carrier density is created by means of a short light pulse in samples with coplanar electrode configuration, the subsequent TPC decay contains useful information on the DOS distribution in the material. Unfortunately, most of the techniques can only detect indirectly the DOS.

A series of projects have been devoted to the investigation of the relationship between the DOS $g(E)$ and the number of excess free carriers $n(t)$ that is often obtained from transient photocurrent experiments.

A first spectroscopic interpretation of multiple trapping transport in amorphous semiconductors was offered by Tiedje and Rose [11], and independently by Orenstein and Kastner [12] (this work as a whole is sometimes referred to a TROK). It requires a continuous and suitable broad (e.g., exponential) band tail and the absence of carrier losses by recombination or completion of transit. Thermalization is envisaged as occurring such that, at time t after optical excitation of N_0 excess carriers, most of these are concentrated in states close (within an energy range kT) to a "thermalization energy", E_ϕ . This is defined as the depth at which states have a release time constant equal to the elapsed time: $E_\phi = kT \ln(vt)$, where v is the attempt-to-escape frequency for the localized states, T is the temperature, and k is Boltzmann's constant. All energy values are measured downwards from the conduction band mobility edge, E_c .

* Corresponding author. Tel.: +213 62 296115; fax: +213 33 741087.
E-mail address: hoc_bel@hotmail.fr (H. Belgacem).

With various approximations, this model yields a density of localized states at energy E_{cb} of the form $N(E_{cb}) = \frac{C}{\alpha|E_c|}$, where the constant $C = \frac{N_0 v_0 \tau}{v}$, with $N(E_c)$ being the effective density of states at the mobility edge.

Later, a general approximate relation between $g(E)$ and $n(t)$ has been established by Michiel, Adriaenssens and Marshall [13]. In their approach, the DOS is linked to the transient photocurrent via a Volterra integral equation of the first kind, the solution of which requires the use of complex numerical methods.

We develop in this article a new method that improves our previous work [14] to extract the DOS distribution without approximations by a direct inversion of the pre-recombination TPC. In contrast to existing Fourier and Laplace transform related techniques [4,7], the inversion is performed here in the time domain. The method uses the exact transient trap occupation function calculated with accuracy from the TPC. It is shown that this transient spectroscopy reconstructs pre-proposed arbitrary DOS models from the associated simulated TPC with high energy resolution and without the influence associated with the temperature broadening of the carrier distribution.

2. Transient trap occupation function

The transient occupation function of localized states in amorphous semiconductors was calculated by Benyuan and Zhengyi from a recombination free transient photocurrent of a power-law time variation, $n(t) = At^{-(1-\alpha)}$, that is usually observed in undoped a-Si:H and a-As₂Se₃ materials [15]. The authors used this transient trap occupation function to derive a relationship between the DOS $g(E)$ and the density of excess free carriers $n(t)$ in the form of a Volterra integral equation of the second kind [16]. By solving this equation, they have shown that the DOS is expressed by a single exponential function with a steepness characteristic temperature $T_0 = \frac{T}{\alpha}$ extending over a wide energy range below E_c .

In the present work, the transient trap occupation function is calculated more rigorously from the pre-recombination TPC data simulated using a rather arbitrary DOS distribution. We consider that the transport is due to electrons in extended states. The excess free carriers can be repeatedly trapped and released from the localized states. Thus the photocurrent response is governed by the following equations, for the free $n(t)$ and the trapped $n_t(E, t)$ electron densities, respectively,

$$n(t) = N_0 - \int_{E_c}^{E_t} g(E)[1 - f(E)]f_t(E, t)dE, \quad (1)$$

$$\frac{\partial n_t(E, t)}{\partial t} = -v(E)n_t(E, t) + C_n n(t)[g(E)dE - n_t(E, t)]. \quad (2)$$

N_0 is the pulsed electron density, the excess free electron density at the initial time $t = 0$. $v(E)$ is the mean release rate from a trap at energy E , given by

$$v(E) = v_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \quad \text{for } E \leq 0,$$

where v_0 is the attempt-to-escape frequency of the release process related to the capture coefficient C_n via $v_0 = N(E_c)C_n$. We set the conduction band mobility edge at $E_c = 0$, so that E is negative. The integral in Eq. (1) expresses the excess-trapped charge. The thermal equilibrium occupied DOS $g(E)f(E)$ is subtracted from the total DOS $g(E)$, since only the empty states intervene in the excess carrier capture, where

$$f(E) = \left[1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{kT}\right)\right]^{-1} \quad (3)$$

is the Fermi distribution, with E_f the dark Fermi level. The transient trap occupation function $f_t(E, t)$ is then related to $n_t(E, t)$ by

$$n_t(E, t) = g(E)[1 - f(E)]f_t(E, t)dE. \quad (4)$$

Inserting Eq. (4) into Eq. (2), the rate equation controlling the transient trap occupation function is

$$\frac{\partial f_t(E, t)}{\partial t} + [C_n n(t) + v(E)]f_t(E, t) = \frac{C_n n(t)}{1 - f(E)}, \quad (5)$$

with $f_t(E, 0) = 0$ for $E > E_t$.

$f_t(E, 0)$ denotes the thermal equilibrium occupation function for the trapping states before photoexcitation.

For any $n(t)$, the solution of Eq. (5) after discretisation can be expressed as a matrix element

$$f_t(E_i, t_j) = \frac{f_t(E_i, t_{j-1}) + \frac{C_n n(t_j)(t_j - t_{j-1})}{1 - f(E_i)}}{1 + [C_n n(t_j) + v(E_i)](t_j - t_{j-1})}$$

for $i = 1, \dots, M$
for $j = 2, \dots, N$ (6)

with $f_t(E_i, t_1) = 0$ for $i = 1, \dots, M$, the initial condition and where M and N are, respectively, the number of discrete levels between E_c and E_t and the number of data time points. Fig. 1c shows the time-dependent energy distribution of the calculated $f_t(E, t)$ (symbol o) at 350 K for an exponential distribution of localized states $g(E) = g(E_c)\exp(\frac{E}{T_c})$, where $g(E_c) = 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ and $T_c = 300 \text{ K}$ (Fig. 1a) using the simulated TPC curve shown in Fig. 1b based on a finite difference technique [17,18]. The occupation function deduced from the simulation as the fraction $\frac{n_t(E, t)}{g(E)[1 - f(E)]dE}$ is also presented in Fig. 1c (solid line). The calculated and simulated curves $f_t(E, t)$ are completely superimposed.

The previous work [14] consisted of the determination of the transient occupation function $f_t(E, t)$ from a transient photocurrent $n(t)$ and consequently the determination of the density of localized states $g(E)$. This transient occupation function was postulated by Schiff [19] as $f_t(E, t) = \frac{F(t)}{1 + \exp(\frac{E - E_f}{kT})}$ where $E_f = -kT \ln(v_0 \tau)$ and $F(t) = C_n n(t)$. For energy levels deeper than E_t , $f_t(E, t)$ reduces to $F(t)$, assumed to be independent of energy. It is only an approximation and is only valid for an exponen-

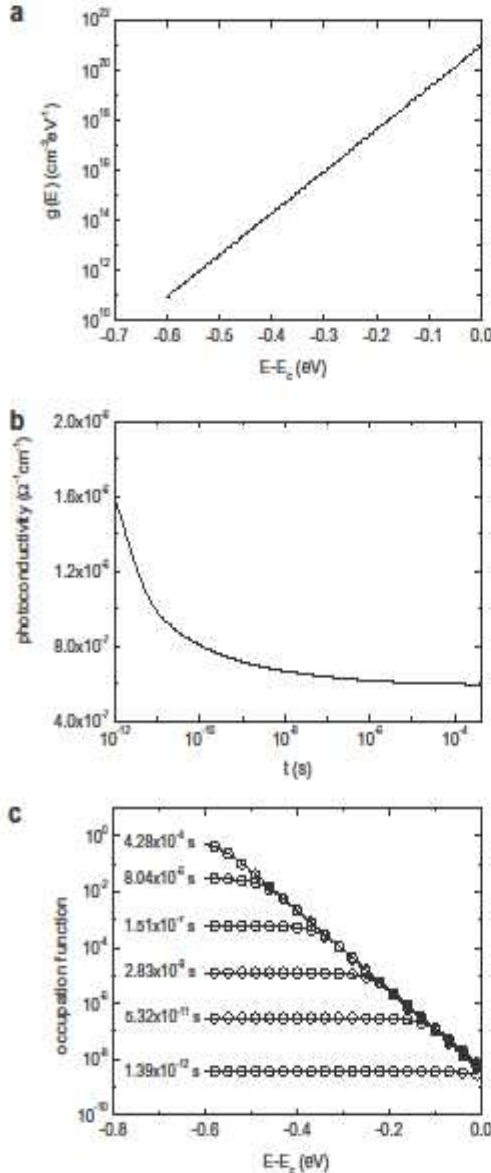


Fig. 1. (a) Exponential DOS model with characteristic temperature $T_c = 300$ K. (b) Simulated TPC at 350 K for the DOS of (a). (c) Transient trap occupation function at six different times: calculated using Eq. (6) (symbol \circ), and simulated as $f_i(E, t) = \frac{n_i(E, t)}{g(E) \exp(-E/kT)}$ (solid line).

tial distribution of localized states and for a measurement temperature less than or equal to characteristic temperature T_c . For instance, Fig. 2 shows the time-dependent energy distribution of this transient occupation function (symbol \circ) at 400 K for the density of localized states of Fig. 1a using the associated simulated photocurrent. The occupation function deduced from the simulation as the

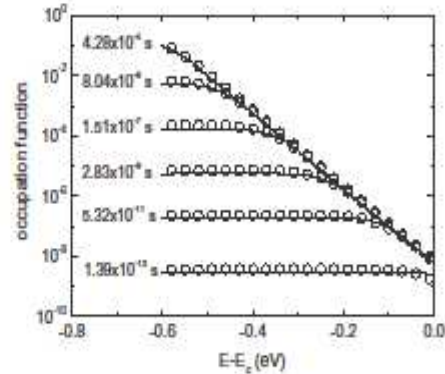


Fig. 2. Transient occupation function at six different times: postulated by Schiff (symbol \circ), and simulated as $f_i(E, t) = \frac{n_i(E, t)}{g(E) \exp(-E/kT)}$ (solid line).

fraction $\frac{n_i(E, t)}{g(E) \exp(-E/kT)}$ is also presented (solid line). One can see that both curves are not completely superimposed.

3. Density of localized states $g(E)$

Written in a discrete form, Eq. (1) yields

$$b(j) = \sum_{i=1}^M N_i(t) A(j, i) \quad \text{for } j = 2, \dots, N, \quad (7)$$

where j and i are the time and energy indexes, respectively, and $N_i(t) = g(E_i) dE_i \cdot g(E_i)$ is the density of states at the i th localized level below the mobility edge. dE_i is the spacing of the set of M discrete levels so that the energy at the i th level is $E_i = E_c - (i-1)dE_i$. The vector elements $b(j)$ and the matrix elements $A(j, i)$ are, respectively,

$$b(j) = N_0 - n(j),$$

$$A(j, i) = \left[1 + \exp\left(\frac{E_i - E_j}{kT}\right) \right]^{-1} f_i(t, j),$$

where $f_i(t, j)$ is obtained from Eq. (6).

The DOS vector is then given by

$$N_i = A^{-1} b. \quad (8)$$

This expression constitutes the basis of the pre-recombination transient method that returns for the occupation function $f_i(t, j)$ (i.e., the TPC data) a DOS distribution $g(E)$ of localized states. Eq. (8) is a Fredholm integral equation of the first kind which may arise from an ‘ill-conditioned problem’ and, consequently, needs a special resolution method. The resolution method used here is an exact matrix solution for $g(E)$ based on Tikhonov regularization [20]. The basis of the method we used was developed by Hansen [21] but this method has been modified to give an iterative procedure.

4. Application to simulated TPC

To evaluate the proposed method, we compute $n(t)$ for several representative distributions of traps. We then

calculate the density of states from the $n(t)$ data using Eqs. (6) and (8) successively.

4.1. Continuous DOS distribution

In Fig. 3, we show the reproduced $g(E)$, for three different temperatures, when the original distribution is an exponential tail $g(E) = g(E_c) \exp\left(\frac{E}{T_c}\right)$ with the characteristic temperature $T_c = 300$ K. The temperatures used in the simulation are, respectively, 250, 300 and 350 K. It can be seen that the reconstructed DOS is an accurate representation of the original DOS independently of T .

In Fig. 4, we show the reproduced $g(E)$ when the original distribution is an exponential distribution of characteristic temperature $T_c = 300$ K to which the following Gaussian distribution is added:

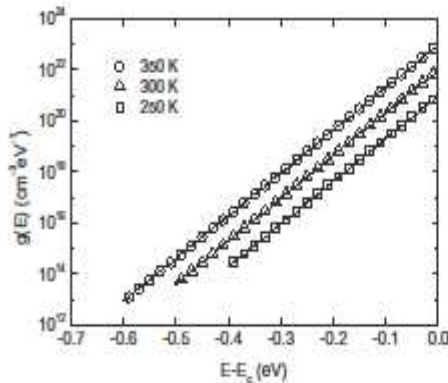


Fig. 3. Exponential DOS distribution with $T_c = 300$ K, recovered from computed TPC, $n(t)$, at three different temperatures (symbols). The solid lines indicate the model DOS distribution. For clarity, the curves are multiplied by the factors 1, 10 and 10^2 , from bottom (250 K) to top (350 K).

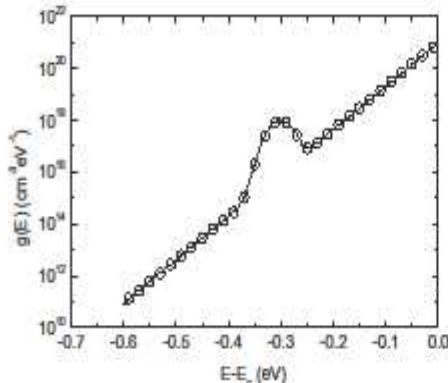


Fig. 4. Exponential plus Gaussian distribution of states with $T_c = 300$ K, $g_0 = 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$, $E_0 = -0.3$ eV and $E_w = 25$ meV recovered from computed $n(t)$ at 350 K (circles). The solid line indicates the model DOS distribution.

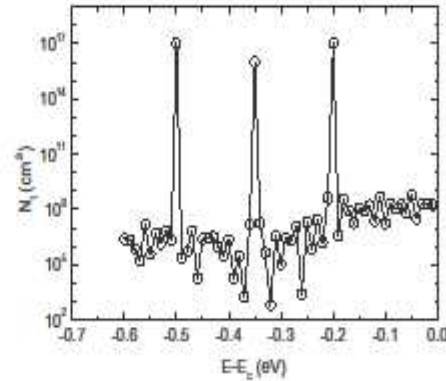


Fig. 5. Density of states recovered from computed $n(t)$ at 350 K for two discrete levels at -0.2 and -0.5 eV depth, of density 10^{17} cm^{-3} , flanking a third discrete level at depth -0.35 eV with a lower density 10^{16} cm^{-3} .

$$g(E) = g(E_c) \exp\left(\frac{E}{kT_c}\right) + g_g \exp\left[-\left(\frac{E - E_g}{E_w}\right)^2\right],$$

where g_g , E_g and E_w are, respectively, the peak value, the energy position from the mobility edge and the energy width of the Gaussian distribution. The temperature used in the simulation is 350 K. It can be seen here also that the proposed method recovers very precisely the original DOS.

4.2. Discrete level DOS

In Fig. 5, we test the method using two discrete levels of equal density 10^{17} cm^{-3} , at depths -0.2 and -0.5 eV, flanking a third discrete level of lower density 10^{16} cm^{-3} , at depth -0.35 eV. The temperature used in the simulation is 350 K. We note that the discrete levels are represented now by broadened $g(E)$ distributions, which when integrated should represent the same total density. It is clear that the method gives a fairly sharp reproduction of the discrete levels distribution, allowing ready identification of the centre level. The energy positions are recovered with high accuracy.

The following physical quantities appropriate to amorphous and crystalline semiconductors were used in the computation: $N_0 = 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, $C_n = 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ and $\nu_0 = 10^{12} \text{ s}^{-1}$.

5. Conclusion

We have developed and examined a direct pre-recombination TPC inversion for determination of the localized states density distribution $g(E)$ in semiconductors using accurate calculations by Tikhonov regularization method. High accuracy and energy resolution are noticeable. The method is based on a prior determination of the exact transient trap occupation function. It has been tested by applying it to simulated TPC data. It recovers precisely the

actual pre-proposed DOS in the cases of featured continuous or discrete distributions.

Acknowledgement

The authors thank the Algerian Ministry of Higher Education and Research for financial support.

References

- [1] Michiel H, Adriaenssens GJ. *Philos Mag B* 1985;51:27.
- [2] Marshall JM, Berkin J, Main C. *Philos Mag B* 1987;56:641.
- [3] Main C, Merazga A, Kristensen IK, Berkin J. *Solid State Commun* 1990;74:667.
- [4] Main C, Brüggemann R, Webb DP, Reynolds S. *Solid State Commun* 1992;83:401.
- [5] Main C. In: Hack M, Schiff EA, Wagner S, Matsuda A, Schropp R, Warrendale MRS, editors. *Proceedings of MRS symposium A*, vol. 467. PA; 1997, p. 167, [chapter 143].
- [6] Main C, Reynolds S. *Appl Phys Lett* 2000;76:3085.
- [7] Naito H, Ding J, Okuda M. *Appl Phys Lett* 1994;64:1830.
- [8] Naito H, Okuda M. *J Appl Phys* 1995;77:3541.
- [9] Naito H, Nagase T, Ishii T, Okuda M, Kawaguchi T, Maruno S. *J Non-Cryst Solids* 1996;198–200:363.
- [10] Ogawa N, Nagase T, Naito H. *J Non-Cryst Solids* 2000;266–269:367.
- [11] Tiedje T, Rose A. *Solid State Commun* 1981;37:49.
- [12] Orenstein J, Kastner M. *Phys Rev Lett* 1981;46:1421.
- [13] Michiel H, Adriaenssens GJ, Marshall JM. *J Phys C* 1983;16:L 1005.
- [14] Merazga A, Belgacem H, Main C, Reynolds S. *Solid State Commun* 1999;112:535.
- [15] Benyuan Gu, Zhengyi Xu. *Philos Mag B* 1987;55:391.
- [16] Burton TA. *Volterra integral and differential equations. Mathematics in science and engineering*, vol. 167. Academic Press; 1983.
- [17] Main C, Berkin J, Merazga A. *New physical problems in electronic materials*. Singapore: World Scientific; 1991, p. 55.
- [18] Grachtchak S, Cocivera M. *Phil Mag B* 1999;79:49.
- [19] Schiff EA. *Phys Rev B* 1981;24:6189.
- [20] Weese J. *Comput Phys Commun* 1992;69:99.
- [21] Hansen C. A Matlab package for analysis and solution of discrete ill-posed problems, <<http://www.imm.dtu.dk/~pch/dip.html>>.

Determination of defect level parameters in semi-insulating GaAs:Cr from transient photocurrent experiment

H Belgacem¹, A Merazga¹ and C Longeaud²

¹ Laboratoire des Matériaux Semi-conducteurs et Métalliques, Faculté des Sciences et des Sciences de l'Ingénieur, Université Mohamed Khider, BP 145, 07000 Biskra, Algeria

² Laboratoire de Génie Electrique de Paris, UMR 8507 CNRS, Ecole Supérieure d'Electricité, Universités Paris VI et XI, 11 rue Joliot Curie, Plateau de Moulon, 91190, Gif sur Yvette, France

Received 27 July 2004, in final form 29 October 2004

Published 3 December 2004

Online at stacks.iop.org/SST/20/56

Abstract

Transient photocurrent (TPC) measurements at several temperatures are used to determine the defect level parameters and the density of states distribution in semi-insulating Cr-doped GaAs. A two-dependent-step analysis is applied. Firstly, we determine the energy positions and the attempt-to-escape frequencies of the different defect levels from the Arrhenius plots of the corresponding emission times observed in the TPC decays. Secondly, we compute the density of states energy distribution $g(E)$ from the same TPC decays using the Fourier transform technique with an exact matrix solution for $g(E)$. The results obtained for this particular material are: four Gaussian bands, peaked around the energies 0.11, 0.21, 0.32 and 0.45 eV, with 10^{17} , 10^{16} , 5×10^{15} and $10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ as maximum values, respectively. This computed $g(E)$ is introduced as a model of state distribution in an independent numerical simulation to reconstruct the experimental TPC data, and thus to validate the present analysis for $g(E)$ determination. It is also found that the first TPC drop for times lower than 100 ns is dominated by the initial hole trapping. Full reconstruction requires then to take into account the hole current contribution in the TPC simulation at least at short times.

(Some figures in this article are in colour only in the electronic version)

1. Introduction

Many experiments have been devoted to the determination of defect states in semiconductors as either crystalline, micro-crystalline or amorphous. These defects control the electronic transport properties of these materials and, hence, the applicability of devices using them. Problems of determination arise mainly when the probed semiconductors are intrinsic or highly resistive for, in this case, the well-known deep level transient spectroscopy (DLTS) can hardly give some insight into the defect levels that limit the transport of carriers. Some other techniques have been proposed such as the modulated photocurrent (MPC) technique [1–3], photoinduced current transient spectroscopy (PICTS) [4] and

transient photocurrent (TPC) experiment [5]. The first two techniques have been applied to semi-insulating crystals and amorphous materials with some success. A comparison of the results obtained on the same semi-insulating GaAs crystals was even the subject of a previous paper [6]. The TPC experiment was mainly applied to amorphous semiconductors [5, 7] and, more recently, to CdTe crystals [8].

In this paper, we apply the TPC technique to the study of defect states in a semi-insulating GaAs:Cr crystal to show that this technique is a good alternative to some of the above-mentioned methods. Since defect states in this crystal have already been investigated by MPC and PICTS [6], these previous results will offer a good basis for comparison between the different techniques.

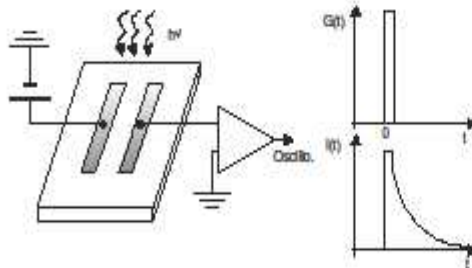


Figure 1. Scheme of the experiment and variations versus time of the generation and measured current.

After a brief description of the sample and TPC experiment in section 2, we present in section 3 the method used to derive some defect state parameters from the experiment, and we compare the final result to previous ones found in [6]. Then, in section 4, we show that by means of a mathematical treatment using the Fourier transform technique [3], one can extract accurate distributions of the defect states density $g(E)$ from the TPC experimental data. Also in section 4, we show, by means of a simulation of the TPC experiment that takes account of the defect state parameters found in section 3, that it is possible to reproduce the experimental data when one introduces this particular defect density as starting data of this simulation.

2. Experimental details

Figure 1 depicts schematically the experiment as well as the generation of the carriers and the resulting current in a linear-linear plot. The studied sample was part of a semi-insulating GaAs chromium doped wafer (GaAs:Cr) 400 μm thick grown in the [100] direction by the liquid encapsulated Czochralski method under B_2O_3 encapsulation. An array of coplanar AuGeNi ohmic and parallel electrodes was deposited on the polished surface of the wafer. The gap between electrodes was 0.8 mm. A single chip of $4 \times 9 \text{ mm}^2$, cut from the wafer, was mounted on the cold finger of our cryostat. A dc voltage of 8 V was applied between the electrodes during the experiment. The complete characteristics of the material (mobility, etc) are given in [6]. In the TPC experiment one measures the variations with time of a current resulting from the illumination of the sample by a short pulse (3 ns in our case) of visible light (670 nm). The wavelength of the light is chosen small enough so that the photon energy is higher than the band gap to achieve band to band generation but large enough to have as large as possible a penetration depth into the sample to minimize the possible influence of surface states. The current is amplified and recorded from 10 ns up to a maximum value of 2 s. Its variations are typically from a hundred μA to a few pA. All the experiments were performed under vacuum in a dynamically pumped cryostat (residual pressure around 10^{-5} mTorr) at different temperatures varying from 90 K to 300 K.

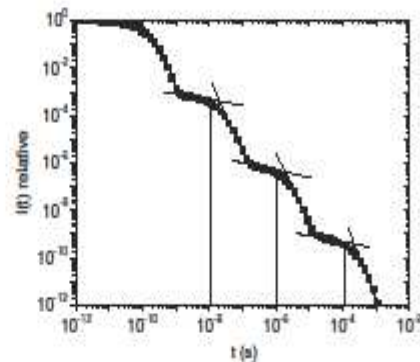


Figure 2. Calculated variations of the current versus time in a log-log scale when the generated carriers interact with three different levels of traps. The dashed vertical lines correspond to the 'real' emission time of the trap, the full lines to the tangents from the intersection from which we extract an 'experimental' emission time.

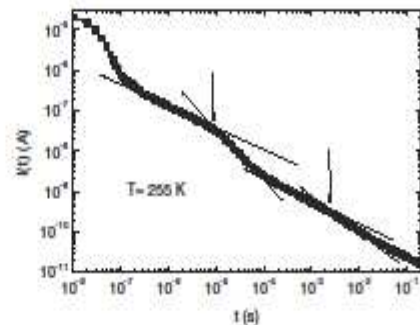


Figure 3. Typical variations of the current at $T = 255 \text{ K}$. The arrows indicate the time taken to determine the defect states energy position.

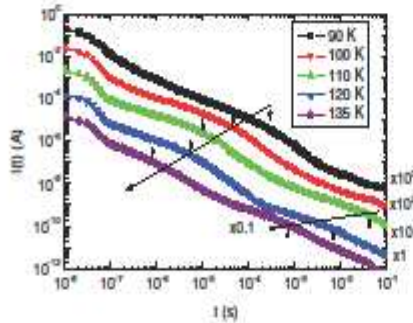
3. Determination of the defect parameters

The current evolution with time is particularly well revealed when plotted in a log-log scale [9] as in figure 2 where the relative variations $[I(t)/I(t=0)]$ of the current versus time are presented. The variations of $I(t)$ have been obtained, as have all the simulations presented in this paper, from a simulation developed in Laboratoire des Matériaux Semi-conducteurs et Métalliques (LMSM). A first drop at very short times corresponds to the trapping of carriers in the various available traps. A first 'plateau' appears when a pseudo-equilibrium settles between free carriers and carriers trapped in the defect states closest to the band in the time scale of the experiment. This 'plateau' ends when the time is larger than the reciprocal of the emission rate of the considered trap. It means that all the carriers trapped in these defects have been emitted and trapped in the other defects located deeper in energy or with longer emission times. This process repeats for each trap which has a reciprocal of emission rate that fits in the time scale of the experiment and eventually ends with a last drop corresponding to the final recombination of the excess carriers.

Experimentally the 'plateaus' are not really horizontal but present a more or less pronounced slope. This is illustrated in figure 3 that depicts a typical $I(t)$ curve obtained at $T = 255 \text{ K}$

Table 1. Influence of the slopes of the Arrhenius plots on the attempt-to-escape frequencies. The best fit of the experimental data is presented as well as the data concerning MPC and PICTS of [6] for comparison.

	ΔE (eV)	ν_0 (s ⁻¹)	ΔE (eV)	ν_0 (s ⁻¹)	ΔE (eV)	ν_0 (s ⁻¹)	ΔE (eV)	ν_0 (s ⁻¹)
Test 1	0.10	2.7×10^{10}	0.20	2.9×10^{11}	0.30	2.6×10^{11}	0.43	2.1×10^{11}
Test 2	0.11	9.0×10^{10}	0.21	6.0×10^{11}	0.31	4.6×10^{11}	0.44	3.3×10^{11}
Test 3	0.12	2.0×10^{11}	0.22	2.0×10^{12}	0.32	1.0×10^{12}	0.45	7.5×10^{11}
Test 4	0.13	6.1×10^{11}	0.24	1.1×10^{12}	0.33	1.5×10^{12}	0.46	1.0×10^{12}
Best fit	0.11	9.0×10^{10}	0.21	6.0×10^{11}	0.32	1.0×10^{12}	0.45	7.5×10^{11}
MPC	0.13	2.7×10^{12}	0.24	1.7×10^{12}	0.33	1.2×10^{12}	-	-
PICTS	0.12	8.5×10^8	0.22	8.0×10^{12}	0.32	3.1×10^{12}	0.43	2.7×10^{11}

**Figure 4.** Evolution with temperature of the different times t_i that are linked to a given level of traps. The various curves have been multiplied by different coefficients to be easily distinguished from one another.

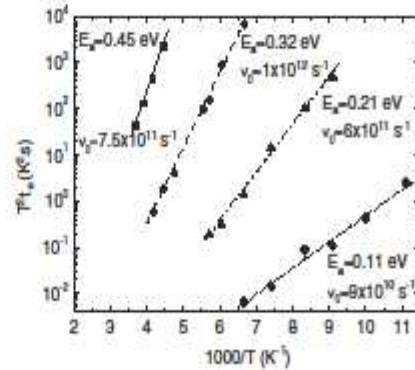
in our GaAs:Cr crystal. However, the current behaviour is not very far from the one predicted by figure 2.

To experimentally determine the time at which a considered trap empties we have chosen to plot two tangents before and after the typical break of a 'plateau' and to take the time at the intersection as the time that can be considered as the reciprocal of the emission rate from the trap. It can be seen from figure 2 that this time does not strictly correspond to the true emission time from the trap: such a procedure leads to an error by a factor around two. Thus, we could have decided to take the emission time as half the time of the tangent intersection. However, experimentally the data are not as well defined as from theoretical calculations and the experimental errors may be of the same order. That is why we have kept the intersection of the tangents as the experimental emission time. Let us recall that, if one calls this time t_e , then we have [10]

$$\frac{1}{t_e} = \epsilon_n(\Delta E) = \left(\frac{T}{300}\right)^2 \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (1)$$

where T is the temperature, ΔE the energy gap between the extended states and the traps, k_B the Boltzmann constant and ν_0 the attempt-to-escape frequency at 300 K. The pre-exponential factor is the product of the thermal velocity v_{th} , that varies as $T^{1/2}$, the equivalent density of states at the band edge, $N_c(N_v)$ for electrons (holes), that varies in $T^{3/2}$, and the apparent capture cross section σ that we have assumed to be temperature independent. We have normalized this factor to 300 K for it is at this temperature (room temperature) that the values of these quantities are usually given in the literature.

Figure 4 clearly shows that the time position of a break corresponding to a trap is temperature dependent. As indicated

**Figure 5.** Arrhenius plots of $T^2 t_e$ for the different detected peaks of a GaAs:Cr crystal.

by the arrow, the higher the temperature, the shorter the time t_e in agreement with equation (1). It can also be seen in figure 4 that another trap level enters into the probed time scale for the highest temperatures (arrows on the lower right corner).

A plot of $T^2 t_e$ for the different temperatures and identified peaks is presented in figure 5. From the different Arrhenius plots, according to equation (1), one can deduce the energy position of the peak and the value of the attempt-to-escape frequency at 300 K of the considered trap. From ν_0 one can calculate the capture cross section σ of the trap. Assuming the trap is an electron trap, i.e. the free carriers interacting with the various trap levels are electrons, one will have at 300 K $\nu_0 \sigma = \nu_0 / N_c$.

The plot of figure 5 shows that in the explored temperature range four defect levels have been put into evidence. The energy levels and attempt-to-escape frequencies compare rather well with the values already determined from PICTS and MPC achieved a few years ago on the *same* sample [6]. The largest discrepancies are found in the attempt-to-escape frequencies simply because these values result from an extrapolation towards $T = +\infty$. The slightest error in the slope giving the energy position may result in a large error in ν_0 . To underline this point we had a look at what the attempt-to-escape frequencies would be if one slightly changed the slopes of the straight lines around the mean values listed in figure 5. The results are summarized in table 1 and compared with the data found from PICTS and MPC of [6]. It can be seen that the determination of the attempt-to-escape frequency is highly dependent on the activation energies: an error of a few tenths of meV can lead to a very large error, around a factor of ten, on ν_0 . It is also shown that if one takes

the slope values determined from MPC/PICTS then one ends with roughly the same ν_0 . The error in the determination of the energy position of the peaks, that can be estimated to be of the order of 20 meV, probably originates from the difficulty to experimentally precisely define the transition time from the intersection of the tangents because the plateaus are replaced by slopes defining smooth structures. We believe that the presence of slopes instead of plateaus in the experimental curves indicates an energy distribution of the probed defect levels. This distribution can be due to the presence of potential fluctuations of the extended states band edge linked to the disorder introduced by the surface proximity. Indeed, though we have chosen the largest wavelength available with our laser system, the penetration depth of the light may not be large enough for the current behaviour to be free from the influence of the surface states. This penetration depth can be estimated to be of the order of 1 μm according to the optical absorption data found in the literature [11].

We have used a simulation developed at the LSM to study this peculiar point and we have shown that a 'plateau' transforms into a slope if one considers traps distributed in energy around a mean position and that this slope increases with the width of the trap distribution. Unfortunately the software developed at LSM is not a ready-to-use one. The reader who would like to study in detail the current evolution in a TPC experiment may use another simulation (density of states (DOS)) available on the website www.lgep.supelec.fr/scm/ that gives identical results.

As a conclusion and despite some uncertainties, it seems clear that from a very simple procedure some characteristic parameters of defect states can be deduced from TPC experiments performed on crystalline materials. We show in the next section that the density of states can also be derived from the various recorded $I(t, T)$ curves.

4. Density of states determination

Before describing the method used to derive the density of states from the TPC data we would like to comment on the type of carriers used to probe the defect states. Indeed, the band to band generation creates electron-hole pairs and, as in the PICTS and MPC techniques, we have no means of knowing which carriers are the majority ones. In this study we have assumed that these carriers were the electrons because of their very high mobility compared to holes. Actually, since we were working on the same sample as presented in a previous paper [6], we have also used the same assumptions as in that paper. As a consequence, the energy position of the defect states will be given relative to the bottom of the conduction band in the following.

4.1. Method of determination

One of the interesting points of MPC is that it is possible to derive the shape of the density of states responsible for the current response of a sample upon modulated light excitation. Actually, the quantity that can be experimentally deduced is $g(E)v_0\sigma/\mu_n$, where $g(E)$ is the density of states and μ_n the extended state mobility of the carriers interacting with the defects. Unless σ and μ_n are well known, it is more accurate to

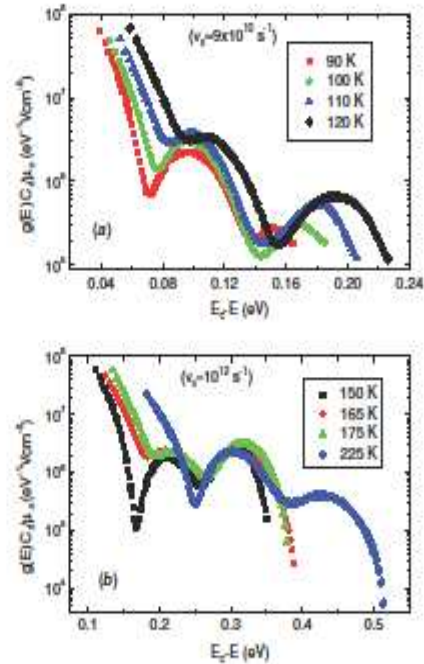


Figure 6. rDOS extraction from the $I(t)$ curves calculated at different temperatures. In (a) two peaks around 0.11 eV and 0.21 eV can be seen and in (b), at higher temperatures, three peaks around 0.21, 0.32 and 0.45 eV are detected. The attempt-to-escape frequencies chosen to plot the energy scale are indicated in the figure.

derive this quantity, that we will call the reduced DOS (rDOS) in the following, instead of the real DOS $g(E)$ as a function of the energy.

The rDOS can also be extracted from the TPC results. Indeed, Main [5, 9] has shown that the MPC experiment was the Fourier transform of the TPC technique. The former is achieved in the frequency domain whereas the latter is performed in the time domain. Thus, a simple Fourier transform of the TPC current should easily lead to an estimate of the rDOS. However, to avoid the overestimation of rDOS due to $k_B T$ broadening in the approximate expression derived by Brüggemann *et al* [3], one has to use low temperature TPC. The alternative to overcome this limitation is to use an exact matrix resolution based on Tikhonov regularization [8, 12], which we have applied to our experimental data. The basis of the method we used was developed by Hansen [13], but this method has been modified to give an iterative procedure.

Figures 6(a) and (b) show the rDOS spectra versus energy we have obtained for different temperatures. The energy scale is calculated from the reciprocal of equation (1), i.e.

$$\Delta E = k_B T \left[\log(\nu_0 t) + \log\left(\frac{T}{300}\right)^2 \right]. \quad (2)$$

Of course the plots of figure 6 are partially wrong since the same ν_0 was taken for all the peaks and figure 5 clearly shows that this is not the case. However, since the ν_0 are not far from one another these plots give a nice view of the rDOS peaks. The rDOS determination can also be affected

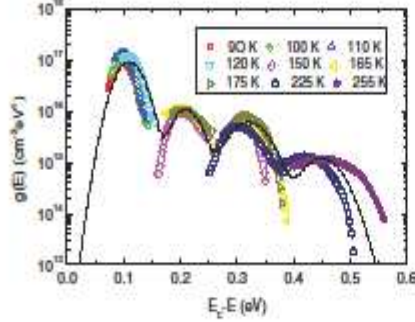


Figure 7. DOS model (solid line) superimposed on the calculated DOS from experiment.

by the system bandwidth limitation [14], especially at higher temperatures. That is to say, for any calculated DOS point $g(E)$ to be accurate, the Fourier transform sum has to cover all the TPC data points. As the temperature increases the multi-trapping process becomes faster and the TPC features shift to shorter times resulting in a short time TPC data loss which requires larger system bandwidth to be recovered. The shift of the first rDOS peak in figure 6(a) from 0.09 eV at 90 K to 0.11 eV at 120 K with an increase in magnitude by a factor of 2 could be a result of this effect.

Note also that the fast decrease on the left of each curve in figure 6 does not correspond to a real DOS. This ‘artificial peak’ corresponds to the first drop of $I(t)$ below 100 ns, a feature observed in all measurement temperatures without remarkable thermal activation. This will be assigned in section 4.2 to the *initial hole trapping*.

If one makes abstraction of these fast decreases then a simple comparison of the spectra of figure 6 and the spectrum of figure 6 of [6] shows that, as expected, we find very similar results from MPC and TPC techniques applied to the same sample.

4.2. Reconstruction of $I(t)$

To assess the proposed method, we reproduced the experimental $I(t)$ data by a numerical simulation based on a finite difference technique [15, 16], using an overall model DOS distribution which must fit the DOS previously computed from the experimental $I(t)$. Figure 7 shows this DOS model (solid line) which is constructed from the best fit of the DOS data (symbol curves) to the sum of four Gaussian components expressed as

$$g(E) = \sum_{i=1}^4 g_{ai} \exp \left[- \left(\frac{E - E_{ai}}{E_{wi}} \right)^2 \right]. \quad (3)$$

Before fitting, the wrong and artefact parts mentioned above were, of course, removed. The parameters g_{ai} and E_{ai} are respectively, the maximum values of the peaks and the energy widths of the four Gaussian components of $g(E)$ and are determined from a least mean square fitting technique [17]. But the peak energy positions E_{a1} , E_{a2} , E_{a3} and E_{a4} with respect to the mobility edge E_c are taken to be exactly those energy levels already identified by the activation energies of the emission times observed in the different $I(t)$

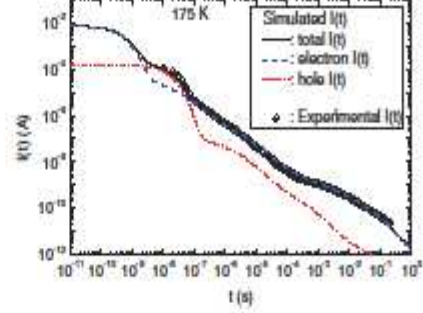


Figure 8. Experimental TPC decay at 175 K (circles) and reconstructed TPC decay (solid line) using the DOS model of figure 7. The graph includes the electron (dashed line) and the hole (dot-dashed line) photocurrents. The hole photocurrent dominates the initial part of the experimental current decay.

decays, and whose values are respectively 0.11, 0.21, 0.32 and 0.45 eV (section 3). Maximum values of the peaks $g_{ai} = 10^{17}$, 10^{16} , 5×10^{15} and $10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$, in increasing order of energy, were obtained from the fitting. The other parameters introduced in the simulation are listed below.

Electron and hole extended state mobilities $\mu_n = 4400 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $\mu_p = 100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ respectively, band gap $E_g = 1.43 \text{ eV}$, dark Fermi level $E_c - E_f^0 = 0.715 \text{ eV}$, equivalent density of states in the conduction band $N_c = 9.0452 \times 10^{13} T^{3/2}$ ($4.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ at 300 K), equivalent density of states in the valence band $N_v = 1.347 \times 10^{15} T^{3/2}$ ($7.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ at 300 K), and the electron and hole lifetimes for recombination were taken equal to $\tau_n = 6 \times 10^{-9} \text{ s}$ and $\tau_p = 2 \times 10^{-8} \text{ s}$ for the simulation of the current at 175 K and to $\tau_n = 5 \times 10^{-8} \text{ s}$ and $\tau_p = 10^{-7} \text{ s}$ for the simulation of the current at 225 K.

In figure 8 is plotted the TPC decay measured at 175 K together with the reconstructed $I(t)$ using the DOS model of figure 7. Since our DOS spectroscopy analysis ignores the hole contribution to $I(t)$, the reconstruction of $I(t)$ by simulation should include only electrons. The dashed line of figure 8 is the electron component of $I(t)$ obtained when the hole contribution is ignored. Evidently, this does not reproduce the first TPC drop for times lower than 100 ns since the ‘artificial DOS tail’ corresponding to this part of the TPC has been omitted from the DOS model. We believe that this DOS artefact is caused by the predominance of the hole photocurrent and, consequently, that the addition of a hole component to $I(t)$ by including holes in the simulation should correct the reconstructed $I(t)$. Indeed, the dot-dashed line in figure 8 associated with the hole photocurrent does reproduce the first TPC drop, so that the total $I(t)$ shown by the solid line constitutes a very good reconstruction of the TPC. Note that, in the absence of a DOS distribution in the lower part of the gap, we simply used the symmetry of our computed DOS model (figure 7) with respect to mid-gap, with the hole capture coefficients 100 times lower than the electron capture coefficients. This procedure is purely phenomenological. It is equivalent to introducing a hole recombination and trapping process and, thus, a characteristic trapping time or ‘lifetime’ τ_p . As far as the hole current is concerned, the first plateau coincides with a current of free holes, lower than the free

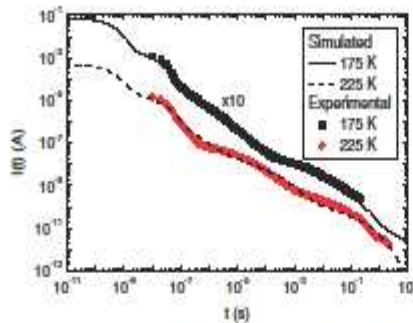


Figure 9. Experimental TPC decays at $T = 175$ K (■) and $T = 225$ K (●), and simulated reconstruction TPC decays using the DOS model of figure 7 and taking account of the hole contribution (solid and dashed lines).

electron current because of a lower mobility, and, for times larger than τ_p , the hole current drops because holes disappear by trapping and recombination. This first decrease of the hole current occurs after electron trapping because we have chosen a capture coefficient for holes a hundred times smaller than for electrons. The DOS artefact corresponds then to hole disappearance and is only slightly activated with temperature. At larger times we found that the current was dominated by electrons.

To confirm the validity of this interpretation, we performed the reconstruction of another TPC measured at higher temperature (225 K), using the same parameters. Figure 9 shows the TPC decays at both temperatures (symbol curves) and their reconstructions (solid lines). The agreement between experimental and calculated currents is again rather good.

5. Conclusion

Comprehensive transient photocurrent $I(t)$ measurements at several temperatures were used for the determination of the defect level parameters and the density of states distribution $g(E)$ in semi-insulating Cr-doped GaAs. From a very simple procedure such as the Arrhenius plots of the emission times observed in the $I(t)$ decays, we determine four defect levels with energy positions in the gap at 0.11, 0.21, 0.32 and 0.45 eV and their attempt-to-escape frequencies of 9×10^{10} , 6×10^{11} , 10^{12} and $7.5 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ respectively. Independently, the $I(t)$ data curves were Fourier-transformed to compute the energy distribution of the density of states $g(E)$ using accurate calculations by the Tikhonov method. On average, four Gaussian bands peaking around the defect levels

determined above were identified. A $g(E)$ model, obtained by fitting these computed $g(E)$ data to the smooth line of a Gaussian distributions sum, further gives the peak density values: 10^{17} , 10^{16} , 5×10^{15} and $10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ from the higher position downwards. The short time TPC drop below 100 ns was shown to reflect the initial trapping of holes. A good reconstruction of the experimental $I(t)$ by numerical simulation using this $g(E)$ model was achieved, thus supporting the present analysis for $g(E)$ determination.

Acknowledgments

Many thanks to P Kaminski from the Institute of Electronic Materials Technology (Warsaw, Poland) for providing the GaAs:Cr sample. H Belgacem acknowledges support from the Algerian Ministry of Higher Education and Research.

References

- [1] Obeda H 1981 *J. Appl. Phys.* **52** 6693
- [2] Kleider J P and Longeaud C 1995 *Solid State Phenomena* vol 44–46, ed H Neber-Aeschbacher (Switzerland: Scitec Publications) p 597
- [3] Brüggemann R, Main C, Berkin J and Reynolds S 1990 *Phil. Mag.* **B 62** 29
- [4] Hurtes C, Boulou M, Mitomeau A and Bois D 1978 *Appl. Phys. Lett.* **32** 821
- [5] Main C, Brüggemann R, Webb D P and Reynolds S 1992 *Solid State Commun.* **83** 401
- [6] Longeaud C, Kleider J P, Kaminski P, Kozłowski R, Pawłowski M and Cwirko J 1999 *Semicond. Sci. Technol.* **14** 747
- [7] Merazga A, Belgacem H, Main C and Reynolds S 1999 *Solid State Commun.* **112** 535
- [8] Gueorgieva M J, Main C, Reynolds S, Brüggemann R and Longeaud C 2002 *J. Non-Cryst. Solids* **299–302** 541
- [9] Main C 1997 *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **467** 167
- [10] Bourgoin J C, von Bardeleben H J and Stiévenard D 1988 *J. Appl. Phys.* **64** R65
- [11] Sze S M 1981 *Physics of Semiconductor Devices* 2nd edn (New York: Wiley) p 750
- [12] Weese J 1992 *Comput. Phys. Commun.* **69** 99
- [13] Hansen C A *Matlab Package for Analysis and Solution of Discrete Ill-Posed Problems* <http://www.imm.dtu.dk/~pch/dip.html>
- [14] Reynolds S, Main C, Webb D P and Gratchak S 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 278
- [15] Main C, Berkin J and Merazga A 1991 *New Physical Problems in Electronic Materials* (Singapore: World Scientific) p 55
- [16] Gratchak S and Cocivera M 1999 *Phil. Mag.* **B 79** 49
- [17] Lagarias J C, Reeds J A, Wright M H and Wright P E 1998 Convergence properties of the Nelder-Mead simplex method in low dimensions *SIAM J. Optim.* **9** 112

