

République Algérienne Démocratique et Populaire



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de Larbi Tébessi-Tébessa

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département : Sciences de la matière

Mémoire de master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : physique

Option : physique de la matière condensée

Thème :

DETERMINATION DU PROFIL ENERGETIQUE DES DEFAUTS DANS LE SELENIUM AMORPHE PUR ET DOPE PAR L'ARSENIC

Présenté par:

Mahdjoub Nariman

Selatnia Hadjer

م المادة

Devant le jury:

Azedinne Saouan	MAA.	Université de Tébessa	Président
Fadila Serdouk	MCB.	Université de Tébessa	Rapporteur
Hanna Belghit	MAA.	Université de Tébessa	Examinateur

Date de soutenance : 25/05/2017

Note: 18,00 Mention: Excellent

j by y t FSESNV

كي اللوم اليريقي علم الشدو الباد وعد محمد وعصو يدرين عربي الباد وعلم عد محمد الاسترياري في عدم المحمد REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique Université Larbi Tébessi - Tébessa



A Rales

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Déclaration sur l'honneur de non-plagiat

(à joindre obligatoirement au mémoire, remplie et signée)

Je soussigné(e), Nom, Prénom : <u>SelaInia Hadjer</u> <u>/Mabdjoub</u> Nariman Régulièrement inscrit(e) en Master au département : <u>Sciences de la matière</u> N° de carte d'étudiant : <u>Mo.12</u> 909/11 <u>4021655/12</u> Année universitaire : <u>2016/2017</u> Domaine: <u>Sciences de la matière</u>

Filière: Physique

Spécialité: Physique de la matière condensée Intitulé du mémoire: Détermination du profil énergétique des défauts dans le sélénium amorphe pur et dopé par l'arsenic

Atteste que mon mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Je certifie également que je n'ai ni recopié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

Sanctions en cas de plagiat prouvé :

L'étudiant sera convoqué devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité du plagiat sont :

- L'annulation du mémoire avec possibilité de le refaire sur un sujet différent ;
- L'exclusion d'une année du master ;
- L'exclusion définitive.

Signature de l'étudiant(e) :





République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de Larbi Tébessi–Tébessa

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département : Sciences de la matière

Mémoire de master Domaine : Sciences de la matière Filière : physique Option : matière condensée

Thème :

DETERMINATION DU PROFIL ENERGETIQUE DES DEFAUTS DANS LE SELENIUM AMORPHE PUR ET DOPE PAR L'ARSENIC

Présenté par:

Mahdjoub Nariman

Selatnia Hadjer

Devant le jury:

Azedinne Saouan	MAA.	Université de Tébessa	Président
Fadila Serdouk	MCB.	Université de Tébessa	Rapporteur
Hanna Belghit	MAA.	Université de Tébessa	Examinateur

Date de soutenance : 25/05/2017



تمدين مذه الدراسة الى تحديد شكل توزيع مستويات المالات المتموضعة حاجل المبال الممنوع للسيلينيوم غير متبلور. تم تحديد شكل كثافة المالات بالاعتماد على الناقلية الضوئية العابرة، وذلك باستخدام طريقة تحويل لا بلاس عالية الدقة. في المالة النقية تتكون كثافة المالات من العيوب غير العميقة المتموضعة عند V 2 0.28 و العيوب العميقة المتمركزة حول V 50. ترتبط العيوب غير العميقة بتغير الزاوية بين المستويات للماقات لبنية السيلينيوم غير المتبلور أما العميقة بتغير الزاوية بين المستويات للماقات لبنية السيلينيوم غير المتبلور أما كثافة العلوب العيوب العيوب العيوب في نموذج الطاقات المالية من العيوب في العميقة متغير الزاوية بين المستويات للماقات لبنية السيلينيوم فير المتبلور أما حديث العميقة فتمثل المركز -D في نموذج الطاقات السالبة. كثافة المالات تزيد من أهمية العيوب العيوب غير العميقة. هذه التغيرات في كثافة المالات تزيد من أهمية العيوب العميقة بالنسبة السيلينيوم المطعم و تفسر

الكلماتية المغتامية، الناقلية الضوئية العابرة، الدالات المتموضعة، السيلينيوم غير المتبلور a-Se، طريقة تحويل لا بلاس عالية الدقة.



ABSTRACT

The aim of the work presented in this study is to determine the shape of the distribution of localized states in the gap of mobility in amorphous selenium. This image of the DOS is built, essentially, on the transient photoconductivity, TPC, using the high resolution Laplace transform method. The DOS above the valence band edge in pure a-Se consists of a shallow defect level at ~0.28 eV above Ev and a defect level at ~0.45 eV. The shallow one is connected to a change in the dihedral angle while the deeper is the D⁻ center in the negative -U- model. It was found that As doping of a-Se suppresses the shallow defects, and makes the valence band tail states distribution steeper. These changes in the a-Se density of states increase the relative importance of the deep defect levels in As-doped a-Se and thus explain the widely reported hole lifetime shortening with As addition.

Keywords: Transient Photoconductivity, The localized states, Amorphous selenium a-Se, the high resolution Laplace transform method .



Résumé

Le but de ce travail consiste à déterminer la forme de la distribution des états localisés dans l'espace de mobilité dans le sélénium amorphe. L'image de la densité des états est construite, essentiellement, sur la base de la photoconductivité transitoire TPC, en utilisant la méthode de transformée de Laplace à haute résolution. La densité des états localisés au-dessus de la bande de valence dans le cas pur, est constituée d'un niveau de défauts peu profonds situé à 0.28eV et d'un niveau de défauts à 0.45eV. Le défaut peu profond est relié à un changement de l'angle dièdre, tandis que le niveau profond représente le centre D⁻ dans le modèle -U- négatif. Les résultats de la simulation montrent aussi que le dopage avec l'arsenic supprime les défauts peu profonds, et rend la répartition de la bande de valence plus abrupte. Ces changements dans la densité d'états augmentent l'importance relative des niveaux de défauts profonds dans le sélénium amorphe dopé, et expliquent le raccourcissement de la durée de vie des trous largement signalé avec l'addition de l'arsenic.

Mots-clés: Photoconductivité transitoire, les états localisés, le sélénium amorphe a-Se, la méthode de la transformée de Laplace à haute résolution.



MAHDJOUB NARIMAN

Avec un énorme plaisir, un cœur ouvert et immense joie, que je dédie mon travail : A mes très chers parents qui m'ont soutenu tout au long de ma vie. A toute ma grande famille et surtout à la mémoire de ma tente Nabila Et en fin je n'oublie pas tous mes amis.

SELATNIA HADJER

Au nom du dieu le clément le miséricordieux

Je dédie mon travail :

A mes chers parents pour leur soutien et leur encouragement,

A mes chères sœurs,

A mes neveux et nièces,

A toute ma grande famille et tous ceux qui m'aiment.



'Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique Appliquée et Théorique LPAT de l'université de Tébessa.

Nous tenons, tout d'abord, à remercier Dieu le tout puissant qui nous a protégé, nous insufflé d'aide, du courage, de la force et de la patience pour effectuer ce modeste travail.

Nous avons l'honneur de présenter nos sincères remerciements à notre encadreur madame **SERDOUK. Fadila**, Maitre de conférence B à l'université de Tébessa pour son enthousiasme, ses précieux conseils, sa gentillesse et pour le temps qu'elle a consacré pour diriger ce travail.

Nous tenons à remercier Monsieur **Saouan Azedinne**, Maitre-Assistant A à l'université de Tébessa qui nous a fait l'honneur d'être président de notre jury.

Un grand merci à madame **Belghit Hanna**, Maitre-Assistant A à l'université de Tébessa qui nous a fait l'honneur de faire partie de notre jury pour juger ce travail.

Finalement Merci à tous ceux qui ont, de près ou de loin, contribué au succès de ce travail.



Table des matières

ملخص	Ι		
Abstract	II		
Résumé	III		
Dédicace	IV		
Remerciement			
Table des matières.	VI		
Liste des tableaux.	VIII		
Liste de figures	IX		
Liste des symboles.	X		
Introduction générale.	1		
Chapitre I: généralité sur la structure des matériaux (cristallin et amorphe) et	leurs		
propriétés			
I.1 Introduction.	3		
I.2 Qu'est-ce qu'un amorphe ?	3		
I.2.1 Les matériaux cristallin.			
I.2.2 Les matériaux amorphes.			
I.3 Etude de la structure de bande dans les matériaux amorphes.			
I.3.1 cas cristallin.			
I.3.2 Cas amorphe.			
I.4 Localisation et schéma de bande.			
I.5 transport électronique			
I.5.1 transport dans les matériaux cristallins			
I.5.2transport dans les matériaux amorphes			
I.6 Les équations de piégeage multiple			
I.7 Conclusion			
Chapitre II : l'évolution historique de la densité des états dans le sélénium amorphe et			
la méthode de simulation			
II.1 Introduction	15		
II .2 Les avantages et les inconvénients des matériaux amorphes			
II.2.1 Les avantages.			
II.2.2 Les Inconvénients.			
II.3 présentation du sélénium amorphe.			
II.3.1 la structure atomique du sélénium amorphe.			

Table des matières

II.3.2 Les applications du sélénium amorphe		
II.4 l'évolution historique de la densité des états dans le sélénium amorphe		
II.5 Les techniques de la photoconductivité transitoire		
II.5.1 l'expérience de la photoconductivité transitoire standard (TPC)	24	
II.5.2 l'expérience de la photoconductivité transitoire du temps de vol (TOF)	25	
II.6 Description de l'algorithme numérique	25	
II.7 Résolution des équations de transport	27	
II.7.1Application de la méthode de Laplace à basse résolution (LT)	27	
II.7.2 Application de la méthode de la transformée de Laplace à haute	30	
résolution (HLT)		
II.8 Conclusion		
Chapitre III : l'effet de l'Arsenic sur les propriétés électroniques du sélénium an	norphe	
Chapitre III : l'effet de l'Arsenic sur les propriétés électroniques du sélénium an III.1 Introduction	norphe 32	
Chapitre III : l'effet de l'Arsenic sur les propriétés électroniques du sélénium an III.1 Introduction III.2 Calcul de la distribution de la queue de bande de valence dans a-Se	norphe 32 32	
Chapitre III : l'effet de l'Arsenic sur les propriétés électroniques du sélénium an III.1 Introduction III.2 Calcul de la distribution de la queue de bande de valence dans a-Se III.3 Les matériaux étudiés	anorphe 32 32 33	
Chapitre III : l'effet de l'Arsenic sur les propriétés électroniques du sélénium an III.1 Introduction III.2 Calcul de la distribution de la queue de bande de valence dans a-Se III.3 Les matériaux étudiés III.4 simulation de la densité des états localisés par la méthode HLT dans a-Se	anorphe 32 32 33 33	
Chapitre III : l'effet de l'Arsenic sur les propriétés électroniques du sélénium an III.1 Introduction III.2 Calcul de la distribution de la queue de bande de valence dans a-Se III.3 Les matériaux étudiés III.4 simulation de la densité des états localisés par la méthode HLT dans a-Se pur	anorphe 32 32 33 33	
Chapitre III : l'effet de l'Arsenic sur les propriétés électroniques du sélénium an III.1 Introduction III.2 Calcul de la distribution de la queue de bande de valence dans a-Se III.3 Les matériaux étudiés III.4 simulation de la densité des états localisés par la méthode HLT dans a-Se pur III.5 simulation de la densité des états localisés par la méthode HLT dans a-Se	anorphe 32 32 33 33 33 33 33	
Chapitre III : l'effet de l'Arsenic sur les propriétés électroniques du sélénium an III.1 Introduction III.2 Calcul de la distribution de la queue de bande de valence dans a-Se III.3 Les matériaux étudiés III.4 simulation de la densité des états localisés par la méthode HLT dans a-Se pur III.5 simulation de la densité des états localisés par la méthode HLT dans a-Se dopé	anorphe 32 32 33 33 33 33	
Chapitre III : l'effet de l'Arsenic sur les propriétés électroniques du sélénium anIII.1 IntroductionIII.2 Calcul de la distribution de la queue de bande de valence dans a-SeIII.3 Les matériaux étudiésIII.4 simulation de la densité des états localisés par la méthode HLT dans a-SepurIII.5 simulation de la densité des états localisés par la méthode HLT dans a-SedopéIII.6 Conclusion	norphe 32 32 33 33 33 39 43	
Chapitre III : l'effet de l'Arsenic sur les propriétés électroniques du sélénium anIII.1 IntroductionIII.2 Calcul de la distribution de la queue de bande de valence dans a-SeIII.3 Les matériaux étudiésIII.4 simulation de la densité des états localisés par la méthode HLT dans a-SepurIII.5 simulation de la densité des états localisés par la méthode HLT dans a-SedopéIII.6 ConclusionConclusion générale	norphe 32 32 33 33 33 39 43 44	



Liste des tableaux

Tableaux	Titre	Page
Tableaux III.1	Paramètres fixes de la simulation	35



Figure	Titre			
Chanitre I				
Figure I.1	Vue schématisée de l'arrangement atomique dans la structure cristalline			
Figure I.2	Vue schématique de l'arrangement atomique dans la structure amorphe			
Figure I.3	Structure de bandes d'énergie des matériaux ; Isolants, Semi- conducteurs et conducteur			
Figure I.4	Densité des états pour les semi-conducteurs amorphes : (b) le modèle proposé par Mott, (c) le modèle proposé par Cohen, Fritzsche et Ovshinsky et le modèle (d), proposé par Marshall et Owen.			
Figure I.5	Le mécanisme de multi piégeage.	12		
	Chapitre II			
Figure II.1	La structure hexagonale du sélénium cristallin	16		
Figure II.2	Le modèle de chaine aléatoire de la structure du sélénium amorphe.			
Figure II.3	Schématisation de l'angle dièdre ϕ			
Figure II.4	Le principe de l'expérience de la photoconductivité transitoire standard			
Figure II.5	Le principe de l'expérience de la photoconductivité transitoire du temps du vol			
	Chapitre III			
Figure III.1	Les mesures du photocourant transitoire à différentes températures dans le a-Se pur	34		
Figure III.2	La densité d'état localisée dans a-Se pur.	36		
Figure III .3 La densité des états localisés calculé par Benkhedir et al en utilisant la transformé de Fourier		36		
Figure III.4	La densité des états proposés par Abkowitz	37		
Figure III.5 La densité d'état dans a-Se selon Koughia		38		
Figure III.6	Les mesures du photocourant transitoire à différentes températures dans le a-Se dopé par 0.2 at. %	40		
Figure III.7Les mesures du photocourant transitoire à différentes températures dans le a-Se dopé par 0.5 at. % As		40		
Figure III.8La densité d'état localisée dans a-Se dopé par 0.2 at. % d'As à différents température		41		
Figure III.9	La densité d'état localisée dans a-Se dopé par 0.5 at.% d'As à différents température	41		
Figure III.10La position énergétique des pics profonds dans a-Se : 0.2 at.% As et 0.5 at.% As, utilisant la méthode classique				



Liste des symboles

$\psi(\vec{r})$	La fonction d'onde de Bloch.
$u_{\vec{k}}(\vec{r})$	Des fonctions périodiques.
\vec{k}	Le vecteur d'onde.
$flu\vec{x}_n$	Le flux d'électrons.
$flu\vec{x}_p$	Le flux des trous.
gradn	Gradation des électrons.
gradp	Gradation des trous.
D_n	Le coefficient de diffusion des électrons.
D_p	Le coefficient de diffusion des trous.
$ec{J}_{{}_{ndi\!f\!f}}$	Le courant de diffusion pour les électrons.
$ec{J}_{p_{di\!f\!f}}$	Le courant de diffusion pour les trous.
$m{J}_{dn}$	La densité de courant de dérive pour les électrons.
$m{J}_{dp}$	La densité de courant de dérive pour les trous.
$oldsymbol{J}_d$	La densité totale de courant de dérive.
е	La charge élémentaire.
μ_n	La mobilité des électrons dans le milieu.
μ_{p}	La mobilité des trous dans le milieu.
Ε	La force du champ électrique.
CFO	Le modèle de Densité des états proposé par Cohen, Fritzsche et Ovshinsky.
p(x,t)	Concentration totale des charges.
$g_{v}(x,t)$	Le flux de génération.
J(x,t)	Le flux des charges mobiles.
D F	La bande de conduction.
E_c	La bande de valence.
TPC	Photoconductivité transitoire.
TOF	Temps de vol.
p(t)	Densité des trous libres.
$p_i(t)$	Densité des trous piégés.
τ	La durée de vie.
n_0	La densité des porteurs libres injectés.
$\delta(t)$	Fonction de Dirac.
ω_{i}	Constante du taux de capture.
γ_i	Constante du taux d'émission.



Liste des symboles

$\sigma_{_e}$	Section efficace de capture.
V_{th}	Vitesse thermique.
g(E)	Densité des états localisés.
$V K_B$	Fréquence de tentative d'échappement. Constante de Boltzmann.
LT $\hat{p}(s)$	Transformée de Laplace de la photoconductivité transitoire. Transformée de Laplace.
I μ_0	Courant. La mobilité microscopique du porteur de charge.
F t $\hat{I}(s)$	Le champ électrique appliqué. Temps de mesure. Courant de Laplace.
<i>HLT</i> a-Se As	Transformée de Laplace de photoconductivité transitoire à haute résolution. Sélénium amorphe. Arsenic.





Introduction générale

Depuis l'avènement de l'électro photographie, le sélénium vitreux est devenu un matériau d'une importance commerciale considérable. Dans son utilisation dans Les vidicons, les photocellules et les redresseurs ce matériau offre des avantages attractives. Le sélénium amorphe (a-Se) a été largement utilisé comme une couche photo active dans les premiers copieurs xérographiques [1] et a été un modèle pour les défauts chargés avec une énergie négative de corrélation électronique, qui sont caractéristiques des semi-conducteurs de chalcogénures [2].

Des recherches récentes ont clairement montré que les détecteurs de rayons X à écran plat à base des photoconducteurs de sélénium amorphe, sont maintenant à une étape qui peuvent fournir d'excellentes images et sont utilisés dans diverses applications d'imagerie par rayons X, en particulier dans l'imagerie médicale [3-4]. Le photoconducteur absorbe le rayonnement incident des rayons X, et le convertit en porteurs de charge libres collectés par des électrodes sous l'effet de l'application d'un champ électrique. Pour les applications d'imagerie médicale telles que la mammographie, le détecteur d'image à rayons X doit avoir une grande zone de détection, généralement de l'ordre de $30cm \times 30cm$ [5]. Ainsi, l'une des exigences les plus importantes de ces détecteurs d'images à rayons X est le fait que le photoconducteur des rayons X doit uniformément maintenir ses propriétés de photoconduction. Une telle exigence exclut immédiatement l'utilisation de semi-conducteurs cristallins sensibles aux rayons X, qui sont difficiles à développés dans cet ordre de surfaces. En raison de son utilisation commerciale en tant que photorécepteur électro photographique, le sélénium amorphe est l'un des photoconducteurs les plus développés. Il peut être facilement élaboré sous forme de couche mince (par exemple 100-1000 micro mètre). Ainsi, actuellement, le sélénium est encore le seul photoconducteur pratique pour les capteurs médicaux des rayons X car il possède un coefficient d'absorption acceptable, de bonnes propriétés de transport des charges pour les trous et les électrons et le courant d'obscurité dans le matériau est beaucoup plus faible que les couches poly cristallines concurrentes [6].

Dans cette application le matériau utilisé n'est pas simplement "pur", la couche photoconductrice utilisée s'appelle le sélénium amorphe stabilisé: c'est-à-dire le matériau est dopé avec l'arsenic. a-Se pur n'est pas très stable et se cristallise facilement dans les conditions ambiantes, ce qui entraîne une conductivité dans l'obscurité plus élevée, inadéquate pour les photoconducteurs à rayons X [7]. a-Se se cristallise au fil du temps car il présente une faible température de transition vitreuse d'environ 40°C. Ce processus peut être retardé par l'addition d'As. La triple coordination des atomes d'arsenic permettra de relier les chaînes des atomes de sélénium doublement coordonnés et provoque une augmentation de la température de transition vitreuse à 60-70°C [8]. Cependant l'ajout de l'arsenic entraîne une diminution dans la durée de vie des trous



Introduction générale

expliquée dans la littérature par l'introduction de nouveaux pièges [9]. Mais, aucune preuve expérimentale sur l'existence de ces pièges supplémentaire.

L'expansion progressive des applications du sélénium amorphe, soutient l'intérêt de revoir ces propriétés. Dans ce travail nous allons simuler la densité des états localisés dans le cas pur et dopé par le biais de la méthode de Laplace à haute résolution. Le choix de cette méthode est justifié par sa potentialité dans la détection des pièges indépendamment de la durée de vie de recombinaison, c'est-à-dire cette méthode est valable dans tout le domaine de mesure de la photoconductivité transitoire. Nous essayons d'arriver à une explication de la diminution de la durée de vie des trous observée expérimentalement.

Ce travail est structuré en trois parties :

Le premier chapitre est composé de généralités permettant de rappeler les bases théoriques utilisées en relation avec notre étude. Nous introduirons certaines généralités sur les matériaux amorphes et les différents mécanismes de conduction dans ce type de solides. Nous présentons les équations de base décrivant la conduction dans le cadre de diffusion et d'entrainement, et la transformation de ces équations dans la présence d'une concentration importante de défauts: cas des matériaux amorphes.

Le deuxième chapitre traite la structure atomique des solides amorphes en particulier du sélénium amorphe et les différentes applications de ce matériau. L'effet des arrangements des atomes est traité. Cet examen fournira des renseignements généraux sur les propriétés électroniques du sélénium amorphe. Nous présentons aussi les deux méthodes proposées pour la simulation de la distribution de la densité des états localisés en particulier la méthode de Laplace à basse résolution et la méthode de Laplace à haute résolution. Nous exposons en particulier la différence principale entre ses deux méthodes.

Dans le troisième chapitre nous allons appliquer la méthode de Laplace à haute résolution pour simuler la distribution de la densité des états localisés dans le gap de mobilité au-dessus de la bande de valence dans le cas pur et le cas du dopage avec l'arsenic, pour voir les changement dans cette distribution ,en relation directe avec la diminution de la durée de vie .



CHAPITRE I

Généralité sur la structure des matériaux (cristallin et amorphe) et leur propriétés

I.1 Introduction

Avant de parler des propriétés électroniques des semi-conducteurs amorphes, il faut donner quelques notions sur les semi-conducteurs cristallins et amorphes et faire une différence entre les structures atomiques de ces matériaux pour connaître l'origine des états localisés dans la bande interdite des matériaux amorphes. Ensuite nous donnons les différents modèles de transport dans les semi-conducteurs amorphes.

I.2 Qu'est-ce qu'un amorphe?

Les solides sont caractérisés à la fois par leur incapacité à prendre la forme du récipient dans lequel ils prennent place, et par leur grande résistance aux forces de cisaillement. On les classe en deux catégories : les solides cristallisés et les solides amorphes, qu'on appelle aussi parfois désordonnés ou non cristallisés [10]. Sur le concept de l'arrangement atomique, on peut faire une distinction entre ces deux classes comme suit :

I.2.1 Les matériaux cristallins

Ils peuvent être représentés à partir d'une cellule de base qui est répétée périodiquement, avec des atomes disposés périodiquement et des liaisons d'une longueur et angle non variables formant ainsi le réseau cristallin. L'existence de bandes dans ce cas est possible grâce au théorème de Bloch. Les types de défauts dans cette structure peuvent créer des états discrets dans les bandes interdites. La figure I.1 ci-dessous, schématise l'ordre à longue portée dans le cas cristallin [11-12].



Figure I.1: Vue schématique de l'arrangement atomique dans la structure cristalline [13]



I.2.2 Les matériaux amorphes

L'ordre à longue distance qu'on trouve dans les cristallins n'existe plus. Il n'y a qu'un ordre à l'échelle de la distance interatomique. On définit un matériau amorphe par la variation légère dans la longueur de liaison et l'angle de liaison entre les atomes du réseau, avec des atomes disposés de façon non périodiques et l'ordre atomique à grande distance a disparu. Toutes ces variations sont suffisantes pour détruire la périodicité du réseau. La figure I.2 représente la structure de ces matériaux [10-14].



Figure I.2 : Vue schématique de l'arrangement atomique dans la structure amorphe [13]

Dans cette structure la présence de liaisons pendantes crée des défauts profonds dans la bande interdite, d'autre par la variation ou bien les distorsions des angles entre les liaisons sont responsables de l'apparition des queues dans la bande de conduction et des queues dans la bande de valence [15].

I.3 Etude de la structure de bande dans les matériaux amorphes

I.3.1 Cas cristallin

Dans le cas cristallin, la structure admet la symétrie de translation qui caractérise l'arrangement atomique des semi-conducteurs cristallins et obéit à la théorie quantique par les fonctions d'onde de Bloch sous la forme:

$$\psi(\vec{r}) = \exp(i\vec{k}\vec{r})u_{\vec{k}}(\vec{r}) \tag{I.1}$$



où $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ sont des fonctions périodiques de même période que le potentiel cristallin, et \vec{k} représente le vecteur d'onde associé à la première zone de Brillouin. La résolution de l'équation de Schrödinger conduit à une structure de bandes d'énergie électronique $E(\vec{k})$ [16].Cette dernière représente une modélisation des valeurs d'énergie permises pour les électrons dans un solide pouvant occuper que certaines valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles qui sont eux même séparées par d'autres dites interdites. Cette modélisation nous amène à ce qu'on appelle les bandes d'énergie ou les structures de bandes. Cette modélisation explique clairement la différence de comportement entre les différents matériaux [17]. Dans le cadre de cette théorie; on distingue les bandes d'énergie permises, et les bandes d'énergie interdites. Les bandes d'énergie se remplissent selon la loi statistique de Fermi : on montre qu'à 0 K, les électrons occupent tous les niveaux d'énergie inférieure à l'énergie de Fermi.

Lorsque la température tend vers 0 Kelven, on distingue donc trois cas selon le remplissage des bandes et la valeur du gap :

Premier cas: la bande de valence et la bande de conduction se chevauchent. Les électrons peuvent donc passer directement dans la bande de conduction et circuler dans tout le solide. La conductivité est bonne. Le niveau de Fermi est dans une bande permise qui est dans ce cas la bande de conduction. [18]

Deuxième cas: la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par un gap (bande interdite) de l'ordre de 6 eV. Cette valeur est trop élevée pour que les électrons passent dans la bande de conduction. On dit que le matériau est isolant.

Troisième cas: La bande de valence et la bande de conduction sont séparées par un gap plus faible, compris entre 0.5 et 4 eV, mais le plus souvent voisin de 1eV. C'est le cas des matériaux semi-conducteurs18]. La figure I.3 représente le diagramme de bandes d'énergie des classifications discutées dans ce paragraphe.





Figure I.3: Structure en bandes d'énergie des matériaux: (a) isolants, (b) semi-conducteurs et (c) conducteurs [19].

I.3.2 Cas amorphe

La connaissance de la structure de bande est le point de départ pour l'étude de toutes les propriétés électroniques [20]. Cette dernière est basée sur l'hypothèse de la périodicité du cristal par translation du réseau cristallin. Que devient la structure de bande si le solide n'est plus périodique ?

Du point de vue structure, le solide amorphe est caractérisé par la perte d'ordre à longue distance. Cependant, l'ordre à courte distance s'étendant aux premiers atomes voisins et, dans une moindre mesure, aux seconds, est conservé. L'arrangement structural de base reste comme dans le cristal. Ainsi la structure peut être assez désordonnée avec des liaisons de longueur et d'angles variables. L'existence de l'ordre à courte distance préserve l'existence d'une bande de valence et de conduction [16]. 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 [11,20].

I.4 Localisation et schéma de bande

La détermination théorique d'une structure de bande dans le cas des matériaux amorphes reste toujours l'un des problèmes ouverts de la physique du solide. Le désordre à longue distance qui caractérise sa structure est responsable de la localisation des fonctions d'ondes dans l'espace. D'après la théorie de la localisation [21], dont les fondements résident dans un article publié par



Anderson en 1958, lorsque le désordre dépasse un certain seuil, les fonctions d'onde des électrons perdent leur cohérence de phase d'un atome à l'autre, si bien que la conduction via ces états est nulle à 0 K. Ces états répartis dans la bande interdite du matériau, sont dits localisés en opposition aux états étendus des bandes de conduction ou de valence. Les états étendus sont séparés des états localisés par le bord de mobilité [22]. La figure I.4 résume les modèles proposés et indique les principales différences distinguant la densité d'états du solide amorphe. Nous allons détailler dans les paragraphes ci-dessous la différence entre ces modèles.

La figure I.4. (b) présente le modèle de bande proposé par Mott [23] pour la densité des états dans un semi-conducteur amorphe. Le désordre du réseau introduit des extrémités d'états localisés qui commencent au niveau des bords des bandes de valence et de conduction et s'éloignent dans la zone interdite. Mott propose que la transition des états de queues localisés aux états de bandes étendues soit bien définie, correspondant à un changement abrupt dans la mobilité des électrons. Les électrons dans les états étendus se déplacent avec une mobilité finie déterminée par la masse effective de l'électron dans le solide. D'autre part, les électrons dans les états localisés de la queue, se déplacent avec une mobilité contrôlée par effet tunnel. La mobilité dans les états localisés disparaît quand la température approche du zéro absolu [24].

Le modèle suivant schématisé sur la figure I.4 (c), est proposé par les chercheurs Cohen, Fritzsche et Ovshinsky [25]. Ce modèle de bande est appelé aussi le modèle de CFO, l'abréviation des noms des fondateurs du modèle. Ce dernier montre la formation d'états de queue localisés qui s'étendent beaucoup plus profondément dans l'espace de mobilité du semi-conducteur et se chevauchent dans la région du niveau de Fermi.

La dernier modèle est proposé par Marshall et Owen [26]. Les défauts du réseau causent une densité significative d'états, comme le montre la figure I.4 (d). Dans ce modèle de bande, la position du niveau de Fermi est déterminée par des bandes d'états de type donneur et accepteur qui apparaissent respectivement dans la moitié supérieure et la moitié inférieure de l'écart de mobilité. Ces états s'ajustent par un mécanisme d'auto-compensation de sorte que leurs concentrations sont presque égales, et le niveau de Fermi reste près du centre de la bande interdite.





Figure I.4 : Densité des états pour les semi-conducteurs amorphes : (b) le modèle proposé par Mot, (c) le modèle proposé par Cohen, Fritzsche et Ovshinsky et (d) le modèle proposé par Marshall et Owen.

I.5 Transport électronique

Avant d'aborder en détail les propriétés de transport dans les matériaux amorphes, nous débuterons ce paragraphe en rappelant quelques notions générales sur le transport électronique dans les matériaux cristallins. On s'attachera, dans un premier temps, à décrire quelques notions de la localisation, essentielle dans ce contexte, et ses conséquences. Puis, on s'attachera sur la description des modes de transport des porteurs de charge existant dans les solides désordonnés.

I.5.1 Transport dans les matériaux cristallins

Il existe plusieurs moyens de décrire le transport dans les semi-conducteurs. Le plus communément utilisé, dans ces matériaux, est de considérer un transport du type dérive- diffusion. Dans cette approche, les charges se déplacent sous l'action du champ électrique et de la diffusion. [27]



Phénomène de diffusion

L'apparition d'un gradient de porteur dans un matériau dans le cas d'un semi-conducteur non homogène ou lors d'une excitation locale, engendre un flux de ces porteurs dans le sens inverse du gradient. En effet, dans un endroit ou la concentration en porteur est très forte, l'interaction entre les porteurs est grande et la densité d'énergie est plus grande dans cet endroit que là où la concentration en porteur est plus faible. Pour établir l'équilibre les porteurs vont diffuser. Ces phénomènes appelés: la diffusion des porteurs. Ce phénomène est analogue à la diffusion de la chaleur et obéit à la loi de diffusion de Fick [28-29].

$$flu\vec{x}_n = -D_n grad(n) \tag{I.2}$$

$$flu\vec{x}_p = -D_p grad(p) \tag{I.3}$$

où $D_{n,p}$ (m⁻² s⁻¹) le coefficient de diffusion des électrons (des trous)

$$\vec{J}_{ndiff} = (-e) fl u \vec{x} = D_n gra \vec{d}(n)$$
(I.4)

$$\vec{J}_{pdiff} = (e) f l u \vec{x} = D_p g r a \vec{d}(p)$$
(I.5)

Courant de dérive

L'application d'un champ électrique au milieu provoque un mouvement dirigé des porteurs de charge dans le milieu. La vitesse de dérive des porteurs dans le milieu est une fonction directe de la force du champ électrique et de la mobilité (μ_n pour les électrons et μ_p pour les trous). La vitesse de dérive est finalement limitée par la vitesse de saturation dans le matériau d'intérêt [30].

 \blacktriangleright la densité de courant de dérive pour les électrons \vec{J}_{dn}

$$\vec{J}_{dn} = en\mu_n \vec{E} \tag{I.6}$$

➢ de même que la densité de courant de dérive dû aux trous J_{dp} s'écrit

$$\vec{J}_{dp} = ep\mu_p \vec{E} \tag{1.7}$$

la densité totale de courant de dérive

$$\vec{J}_d = \vec{J}_{dn} + \vec{J}_{dp} = (en\mu_n + ep\mu_p)\vec{E}$$
(I.8)

e : est la charge élémentaire.

 μ_n : la mobilité des électrons dans le milieu (m²\Vs)

 μ_p : la mobilité des trous dans le milieu (m² \V s)



 \vec{E} : le champ électrique(V\m)

* Equations de continuité

Le comportement des semi-conducteurs inhomogènes hors équilibre thermodynamique est décrit à l'aide d'équations reliant les durées de vie moyennes des porteurs caractérisant les évolutions en fonction du temps, et les mobilités et diffusivités caractérisant les évolutions en fonction de l'espace : ce sont les équations de continuité [31]

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{e} div \vec{J}_n + g_n - r_n \tag{I.9}$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{e} div \vec{J}_p + g_p - r_p \tag{I.10}$$

I.5.2 Transport dans les matériaux amorphes

La différence entre les propriétés de transport électronique des solides amorphes et des cristallins provient essentiellement de la contribution de ces états localisés. Si ces sites sont suffisamment proches spatialement et énergétiquement, les porteurs de charge peuvent se déplacer en sautant d'un site à un autre .Cette conduction par sauts ou Hopping entre les différents états d'énergie dans les queues de bandes est généralement associée à une très faible mobilité des porteurs de charge. Ce processus est dominant dans la conduction pour les températures suffisamment basses. Pour des températures plus élevées, un autre processus qui permet d'expliquer la conduction dans les matériaux amorphes : c'est le mécanisme de piégeages multiple [32].Ces différents mécanismes vont être détaillés dans les paragraphes ultérieurs. Nous nous focalisons sur le deuxième mécanisme le point de départ pour la construction de la densité des états localisés, le point central de notre étude.

a) Processus de saut

La croissance rapide de l'intérêt pour les mécanismes de transports par saut a suivi les traces du développement de la physique des systèmes désordonnés au cours des trois dernières décennies. [33]. Le processus de saut diffère sensiblement des processus de transport classiques dans les cristaux. Le mécanisme de processus de saut a été proposé dans les années 1950 pour expliquer la conduction particulière des semi-conducteurs à très basse température [34-35]. Il s'agit d'un mécanisme de transport électronique entre les états localisés par effet tunnel assisté par les phonons. Ce processus peut être décrit comme un mécanisme diffusif avec une mobilité μ_{hop} en introduisant



un coefficient de diffusion D_{hop} relié à la probabilité de saut et à la distance moyenne entre les états localisés. [22]

b) Multi piégeage

Le concept du multi piégeage 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. Il décrit la progression d'un porteur type (électron) dans les états étendus [15]. Ce mécanisme de transport est dominant dans les semi-conducteurs amorphes à des températures relativement élevées (supérieures à 150 K). Dans un semi-conducteur amorphe les porteurs de charge finiront par laisser l'échantillon ou se recombiner. Entre ces deux événements, la création et le départ ou la recombinaison, on suppose que les porteurs se déplacent dans les états étendus et subissent des Piégeages une ou plusieurs fois dans des pièges se trouvant à des énergies différentes dans la bande interdite du semi-conducteur amorphe. Le temps que chaque porteur passe dans un piège dépend de la position énergétique de ce dernier. Cette dépendance est déterminée par la relation suivante

$$t = \upsilon^{-1} \exp\left(\frac{E_t}{K_b T}\right) \tag{I.11}$$

v est la fréquence de tentative d'échappement, E_t est l'énergie du piège, K_b est la constante de Boltzmann et T la température. Ces effets sont illustrés pour un électron sur la figure I.5 [36].

Lorsqu'on éclaire le semi-conducteur par une longueur d'onde convenable il y a création des paires électron-trou. Si on applique un champ électrique nous pouvons, selon son orientation, étudier soit le mouvement des porteurs négatifs, soit celui des porteurs positifs. Pendant leur migration, les porteurs de charge peuvent ou non subir plusieurs événements. Entre autre, nous pouvons citer les phénomènes de piégeage et de recombinaison dans les états localisés de la bande interdite. Le temps mis par les porteurs de charge pour traverser l'épaisseur de l'échantillon est appelé le temps de transit. La durée pendant laquelle le porteur de charge a voyagé librement dans sa bande respective depuis sa création jusqu'un centre recombinant s'appelle la durée de vie. Lorsqu'il existe des états localisés dans la bande interdite, on dit que le transport est contrôlé par les pièges. Il est admis selon la théorie des recombinaisons, que les niveaux d'énergie très profonds sont souvent réémis dans leur bande respective après un certain délai. Le temps de séjour du porteur de charge dans le piège est appelé le temps de dépiégeage. Finalement, un porteur de charge peut être piégé de façon permanente par un piège dit recombinant ou bien subir une



succession de piégeage et de dépiégeage par l'intermédiaire des pièges peu profonds [37]. La figure I.5 ci-dessous schématise le mécanisme de multi piégeage.



Figure I.5 : Le mécanisme de multi piégeage.

I.6 Les équations de piégeage multiple

Les premières équations formulant ce mécanisme de transport ont vu le jour par la contribution majeure de Schmidlin. En 1970, Schmidlin et al [37] ont proposé un modèle de transport pour les matériaux amorphes. Leur hypothèse stipule que la variation de la concentration temporelle des charges libres en présence des pièges est décrite par les équations suivantes:

$$\frac{\partial \rho(\vec{x},t)}{\partial t} = g_{\nu}(\vec{x},t) - \vec{\nabla} \cdot f(\vec{x},t), \qquad (I.12)$$

$$\rho(\vec{x},t) = n(\vec{x},t) + \sum_{i} n_{i}(\vec{x},t),$$
(I.13)

où $\vec{x} = (x, y, z)$ est la position dans l'espace, t est le temps, $g_v(\vec{x}, t)$ représente le taux de génération, $f(\vec{x}, t)$ est le flux des charges mobiles et $\rho(\vec{x}, t)$ est la concentration totale des charges, définie par l'équation (I.13), $n(\vec{x}, t)$ est la concentration des porteurs libres et $n_i(\vec{x}, t)$ la concentration des porteurs localisés.

La sommation dans l'équation (I.13) s'étend sur l'ensemble des différents types de pièges dans le matériau. Cette étude a été suivie par un travail publié par Noolandi en 1977 [38], où il a déterminé la résolution de ces équations dans des cas précis en se limitant à l'étude d'un film semiconducteur d'épaisseur dx. La probabilité de génération par unité de volume par unité de temps est désignée par $g_v(\vec{x},t)$. Suite à la génération, les trous se déplacent. À un point x, le trou peut être



capturé et libéré d'un piège approprié. Chaque type de piège est caractérisé par un temps de vie τ_i et un temps d'émission $\tau_{r,i}$, donc les probabilités de capture et d'émission par unité de temps sont respectivement $\omega_i = \tau_i^{-1}$, $\gamma_i = \tau_{r,i}^{-1}$, les équations précédentes prennent la forme suivante:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = g_{\nu}(x,t) + \sum_{i=1}^{k} p_{i} \gamma_{i} - p \sum_{i=1}^{k} \omega_{i} - \frac{\partial f_{p}}{\partial x}, \qquad (I.14)$$

$$\frac{\partial p_i}{\partial t} = p\omega_i - p_i\gamma_i,\tag{I.15}$$

le flux des trous est exprimé par la relation suivante:

$$f_p = p\mu_0 F - D\frac{\partial p}{\partial x},\tag{I.16}$$

dont μ_0 est la mobilité microscopique, F est le champ électrique et D le coefficient de diffusion des trous. Il faut noter que l'équation (I.15) implique un système d'équations pour chaque piège distinct k. Les équations (I.14) et (I.16) sont explicitement écrites pour une dimension, mais leur extension à trois dimensions est évidente. Des équations similaires peuvent être écrites pour les électrons, et leur solution sera réalisée de la même manière que la solution donnée pour les trous. Pour le cas particulier d'un porteur de charge se déplaçant à travers les états de valence ou de conduction, les paramètres de piégeage peuvent être écrits comme suit:

$$\omega_i = N_i \sigma_i \overline{\upsilon} \tag{I.17}$$

$$\gamma_i = v_i e^{\frac{-E_i}{K_B T}}, \qquad (I.18)$$

où N_i est la concentration du piège i par unité de volume; σ_i la section efficace de capture, $\overline{\nu}$ est la vitesse moyenne d'un porteur mobile; ν_i est la fréquence de tentative d'échappement et E_i est l'énergie d'activation pour la libération du porteur de charge.



I.7 Conclusion

Ce chapitre nous a permis de réaliser un état de connaissance sur les solides en général et les matériaux amorphe en particulier. La première partie de cette étude bibliographique a montré la différence entre ces deux structures, ainsi que les domaines de transition possibles. Dans un second temps, nous avons traité les phénomènes de conduction ainsi que les modèles décrivant le transport dans ces matériaux. Nous avons aussi rappelé les différentes équations associées au mode de conduction par piégeages multiple, le modèle utilisé dans la simulation de la distribution des états localisés, le thème de cette étude.



CHAPITRE II

L'évolution historique de la densité des états dans le sélénium amorphe et la méthode de simulation

II.1 Introduction

Le sélénium est un matériau prometteur et très important pour son utilisation dans la fabrication industrielle des dispositifs électroniques. Pour cela nous présentons dans ce chapitre un contexte bibliographique sur le sélénium amorphe, sa structure atomique et ces applications, en suite nous donnons l'évolution historique de la densité d'états dans le sélénium amorphe. Nous parlons des techniques utilisées pour la simulation de cette grandeur.

II.2 Les avantages et les inconvénients des matériaux amorphes

II.2.1 Les avantage

Les amorphes sont distingués des cristallins par des avantages telles que:

- Possibilité de les déposer sur des grandes surfaces.
- Possibilité de les déposer sur des surfaces non planes ou souple: intéressant pour la déposition sur cylindres ou sphères.
- Facilité de fabrication.
- Forte absorption de la lumière visible.
- Peu de dégradation par les rayons X.
- Bande interdite plus élevée, qui permet d'obtenir des courants inverses dans l'obscurité plus faible.

II.2.2 Les inconvénients

Le matériau amorphe a aussi quelques inconvénients dont on peut citer:

- Beaucoup de défauts dans la structure.
- Faible mobilité des porteurs libres.

Après comparaison des avantages multiples des amorphes et des inconvénients cités cidessus, il ne faut pas conclure que ce matériau va remplacer le cristallin dans un proche avenir. Par contre, il est possible de tirer parti de certains avantages des matériaux amorphes afin de développer de nouvelles applications, pour lesquelles le cristallin ne peut être ou est difficilement utilisable: principalement les technologies qui nécessitent des grandes surfaces (macro-électronique), ou des surfaces non planes [39]. Dans les paragraphes ultérieurs nous allons mettre l'accent sur les principales applications du sélénium amorphe, le matériau étudie dans le cadre de ce travail.



II.3 Présentation du sélénium amorphe

Le sélénium est un membre d'une famille d'éléments appelés chalcogènes. Ces verres sont basés sur les trois éléments (S, Se, Te) situés dans la colonne VI du tableau périodique, dont les atomes sont liés par des liaisons covalentes après une hybridation d'orbitales sp³. Le sélénium possède un nombre atomique (Z = 34) [14]. La représentation du remplissage des niveaux électroniques est la suivante:

$$(1s)^{2} (2s)^{2} (2p)^{6} (3s)^{2} (3p)^{6} (4s)^{2} (3d)^{10} (4p)^{4}$$

La couche externe ne possède que six électrons. Deux dans l'état s et quatre dans l'état p [40].

II.3.1 La structure atomique du sélénium amorphe

Il existe deux structures de base pour le sélénium cristallin. La forme hexagonale est la plus stable à température ambiante; les atomes dans cette structure sont disposés dans de longues chaînes parallèles avec une triple spirale autour de l'axe C, avec les trois atomes dans chaque unité de la spirale. La liaison entre les atomes dans une chaîne est covalente, et la liaison entre les chaînes est du type van der Waals, comme il est indiqué sur la figure II.1. D'une autre part le sélénium cristallin peut prendre deux autres structures: la structure α -monoclinique notée (α -Se) et la trigonale (γ -Se). Dans la phase α -Se, les atomes se lient ensemble et forment des anneaux de Se₈ (signifiant 8 atomes dans un anneau), alors que dans la phase γ -Se, les atomes du sélénium se lient ensemble pour former des chaînes en spirale. Les atomes alternés dans l'anneau se situent dans deux plans séparés de 1,3 Å des quatre atomes dans chaque plan aux coins d'un carré. Le type de la liaison dans les anneaux est covalent, et entre les anneaux, de type van der Waals [41].



Figure II.1: La structure hexagonale du sélénium cristallin [35].



La forme vitreuse est facilement obtenue lors du refroidissement du liquide, avec une température de transition vitreuse d'environ 40° C. Comme nous avons mentionné plus haut, les électrons de la couche de valence du sélénium dans les huit états possibles se réparties de la façon suivante: deux électrons sont situés dans les états s et forment une paire isolée, et les deux électrons des états p forment aussi une paire isolée. Les doublets libres agissent comme des états non liants, en laissant les deux électrons restants dans les états p pour contribués à la liaison avec d'autres atomes. Avec cette configuration, le sélénium amorphe adopte une structure de liaison deux fois coordonnée avec un angle de liaison de 105° et un angle dièdre de 102°: c'est la configuration d'énergie la plus basse pour cette structure [41].

La théorie précoce pensait que le sélénium amorphe serait donc un mélange de ces deux états répartis au hasard dans le solide. Des études structurales favorisent maintenant un modèle de chaîne aléatoire. Ce modèle indique que les atomes en structure de chaîne liés ensemble en double coordination. La valeur de l'angle dièdre, ϕ est constante mais change de façon aléatoire de Signe [41-42]. L'angle dièdre est l'angle entre deux plans de liaison adjacents, illustré sur la figure II.3. Dans le sélénium cristallin, les atomes ont des positions fixes en raison de la symétrie, la longueur de la liaison et l'angle de la liaison θ restent constante et alors l'angle dièdre est constant. Le signe de l'angle dièdre dépend du type de la structure cristalline. Dans γ -Se, l'angle dièdre tourne dans le même sens le long d'une chaîne pour former un pas spirale de trois atomes. Dans α -Se, le signe de ϕ est alterné autour de l'anneau. Dans le sélénium amorphe, l'angle dièdre change aléatoirement, créant des régions en forme de chaînes et d'anneaux, comme le montre la figure II.2.



Figure II.2: Le modèle de chaîne aléatoire de la structure du sélénium amorphe [14].





Figure II.3: Schématisation de l'angle dièdre ϕ [14].

II.3.2 Les applications du sélénium amorphe

Le sélénium a une histoire intéressante, non seulement en termes de son importance en physique, mais aussi de ses applications en électronique. Il a été toujours reconnu que les technologies à base de sélénium, à un moment ou à un autre, ont eu une influence importante sur le développement de l'électronique moderne. Historiquement le sélénium amorphe a connu plusieurs applications que nous allons détaillées dans la section suivante. Plus de 100 année, cet élément a commencé son application comme un matériau résistif, et très vite s'est avéré être un photoconducteur. Le sélénium cristallin a été commercialement utilisé dans les redresseurs électriques dans les années 1930 jusqu'à1960. Plus tard il a été remplacé par le silicium. Les cellules solaires à base de sélénium, bien que peu efficaces, étaient disponibles à partir de 1920. Plus vite, les années 1950 ont connu l'introduction des cellules solaires à base de germanium et de silicium [43]. Son application la plus importante réside dans les domaines suivants :

> La xérographie

La xérographie est un procédé qui permet de reproduire des images ou des documents. Il est basé sur l'utilisation de la photoconduction des matériaux chalcogénures particulièrement le sélénium amorphe. La technique d'impression de la xérographie a permis également la reproduction d'images utilisant le sélénium amorphe. A la fin des années 1980, ce matériau était remplacé par les photoconducteurs organiques [40]. À l'heure actuelle, l'intérêt pour le sélénium, sous sa forme amorphe est lié à deux applications d'imagerie, utilisant sa photoconductivité. La première application est l'utilisation de a-Se comme photoconducteur des rayons X dans des détecteurs d'image de rayons X à conversion directe récemment développés et commercialisés, telle que la mammographie, pour détecter le cancer du sein. La deuxième est son utilisation comme photoconducteur à avalanche dans des tubes vidicon ultra-haute sensibilité [43].



> Qu'est-ce qu'une mammographie ?

La mammographie est un type spécial de l'imagerie par rayons X [44]. Le but de la mammographie est de produire des images de la méthodologie à haute résolution, et très différenciées pour une bonne détection des masses [45].

Les photoconducteurs à avalanches

Appelés HARPICON, qui ont été capables de capturer même des images de lumière des étoiles. Récemment, Watanabe et al ont incorporé une couche de photoconducteur de pointe à avalanche, fonctionnant avec un gain d'avalanche, dans un capteur d'image semi-conducteur d'oxyde métallique complémentaire pour produire un prototype de capteur d'image à haute sensibilité [43]. Le capteur est un support recouvert d'une couche de sélénium amorphe sur lequel on a déposé une matrice photodiodes et de TFT (Thin Film Transistor). Il existe deux types de capteur :

a) Les capteurs plans à conversion directe

Constitués d'une base au sélénium amorphe et présentant une résolution inférieure à $100 \ \mu m$, utilisé en mammographie.

b) Les capteurs à conversion indirecte

À base de silicium amorphe, utilisé en radiologie numérique.

L'utilisation des capteurs plans pour gains de productivité et réduction des coûts et du temps d'examen et pour l'amélioration du diagnostic médical, tout en soumettant les patients et le corps médical à une faible exposition aux rayons X [46].

Le sélénium amorphe est suscité par beaucoup d'intérêt et de recherche en raison de son emploi dans le développement des systèmes numériques de rayons X, basés sur l'utilisation des photoconducteurs de sélénium amorphe (a-Se) comme récepteur d'image [47]. Philips a commercialisé un système d'imagerie diagnostique, connu sous le nom de Thorovision. Les rayons incidents sont directement transformés en porteurs de charge dans la couche photoconductrice (a-Se). Ce système présente des avantages potentiels:

- Tout d'abord, la résolution des images obtenues est potentiellement supérieure à celles offertes par les systèmes filmés.
- Deuxièmement, le système est facilement adapté au traitement et au stockage numérique.

La couche de sélénium utilisée comme photoconducteur à rayons X n'est pas un sélénium amorphe pur, mais plutôt dopé avec 0.2 at. - 0.5 at. % d'arsenic, également connue sous le nom de



sélénium amorphe stabilisé abrégé (a-Se : As). Le dopage avec l'arsenic inhibe la recristallisation du sélénium amorphe, mais introduit des pièges profonds indésirables pour les trous. En raison de son importance commerciale, les propriétés physiques du sélénium amorphe ont été largement étudiées par un grand nombre de chercheurs. Des travaux énormes existent dans la littérature sur le transport des trous et des électrons dans le sélénium amorphe pur et stabilisé. Les valeurs des mobilités et des durées de vie pour les deux types des porteurs de charges dans les photoconducteurs utilisés dans les détecteurs de rayons X actuels, sont bien établies. Plusieurs chercheurs ont étudiés la distribution de la densité des états localisés dans ce matériaux, mais il existe jusqu'à ce jour un point de controverse sur la forme de la densité des états du côté de la bande de valence. Les objectifs de la présente étude est de réexaminer la distribution de la densité des états de la queue de bande de valence en se basant sur la technique de Laplace à haute résolution. Le choix de cette méthode sera justifié ultérieurement. Mais avant de présenter la méthode employée dans la simulation, il est important de donner l'évolution historique de la distribution des états localisés dans le sélénium amorphe.

II.4 L'évolution historique de la densité des états dans le sélénium amorphe

Malgré la longue histoire de la recherche, les propriétés électroniques du sélénium amorphe ne sont pas encore entièrement comprises. Ceci est partiellement dû l'influence de petites quantités d'impuretés et des conditions de préparation sur ses propriétés électroniques. Un modèle de chaîne aléatoire a été largement adopté comme modèle structural pour le sélénium amorphe. Dans ce modèle, tous les atomes sont en structure de chaîne et deux fois coordonnés et l'angle dièdre est constante en grandeur mais change de signe de façon aléatoire. Dans cette structure, les deux types de porteurs de charge peuvent circuler (les trous et les électrons). Cette capacité a été attribuée en premier à la présence à la fois de chaînes et d'anneaux dans la structure. Ce qui laisse à penser que les propriétés électroniques du sélénium amorphe dépendent fortement des concentrations relatives de fragments de chaîne et d'anneau dans la formation de la structure amorphe [43].

Les propriétés électroniques des matériaux amorphes sont fortement liées à la distribution de la densité des états (DOS) dans l'espace de mobilité. Ces états localisés sont l'une des caractéristiques les plus fondamentales des semi-conducteurs amorphes. Malgré des décennies de recherche, le problème de la distribution DOS dans a-Se demeure controverse. La distribution de la densité d'états dans le gap de mobilité du sélénium amorphe reste un sujet traité par plusieurs chercheurs. Il est généralement convenu que cette distribution dans la moitié supérieure du gap près du bord de la bande de conduction E_c n'est pas monotone, mais elle contient des pics à certains niveaux d'énergie. La position exacte de ces pics demeure objet de nombreux débats. D'une autre



part, la distribution de la densité d'états dans la moitié inférieure du gap de mobilité près du bord de la bande de valence E_v , s'est avéré être encore plus controverse.

Le sélénium amorphe (a-Se) était un matériau de choix pendant les premières années de la xérographie, un modèle standard de la densité d'états a été utilisé. Il est composé des pièges profonds pour les électrons et les trous autour du milieu du gap, et des pièges peu profonds pour les électrons et les trous près des bords de bandes [48-49]. La distribution de la densité d'états dans le gap de (a-Se) ne s'est pas améliorée de manière significative depuis la fin des années 1980 et reste encore un sujet de controverse, bien qu'un nombre important de travaux aient été publiés dans ce domaine.

Un intérêt croissant s'est développé pour l'utilisation du sélénium amorphe dans la conversion directe d'imagerie à rayons X [50]. Cet intérêt a renouvelé l'attention sur les propriétés électroniques du matériau, le piégeage des porteurs de charge dans les états de défauts dans la bande interdite était la préoccupation principale. Pour localiser les positions énergétiques de ces défauts dans le gap, les différents aspects de mesure du photocourant transitoire par la technique du temps de vol (TOF) ont été utilisés dans le passé par Abkowitz [49] et par Song et al [51], mais les résultats trouvés sont en désaccord. Abkowitz [49] a trouvé une densité de l'ordre de $10^{14} cm^{-3} eV^{-1}$ autour du milieu du gap, des mesures de la photoconductivité ont conduit à une densité égale à $10^{15} cm^{-3} eV^{-1}$ et $10^{18} cm^{-3} eV^{-1}$ respectivement pour les défauts chargés. Compte tenu des observations précédentes, une série d'expériences du temps de vol (TOF) ont été établi pour essayer de résoudre certaines ambiguïtés.

À partir de 1999, un groupe de chercheurs dirigés par G. J. Adriaenssens ont publié un nombre considérable d'articles sur ce sujet. Ces chercheurs ont utilisé la technique d'analyse du temps de vol (TOF) pour calculer la distribution de la densité d'états dans le gap du sélénium amorphe (a-Se). Sur la base de cette méthode, Song et ces collaborateurs [51] ont redécouvert l'ensemble des pièges profonds. Cette technique révèle les positions suivantes pour les nouveaux pics: $0.4-0.5 \ eV$ au-dessus du bord de la bande de valence et $0.55-0.65 \ eV$ en dessous du bord de la bande de conduction. Alors, les chercheurs dans le laboratoire d'Adriaenssens ont décidés de surmonter ce dernier obstacle à cause de l'existence des pics dans le modèle d'Abkowitz [49].

La distribution de la densité d'états dans le gap du sélénium amorphe (a-Se) a était raffinée dans plusieurs autres papiers. Par conséquent, plusieurs séries de mesure de la photoconductivité stationnaire et transitoire ont été effectuées par Benkhedir et al sur des films de (a-Se) pour résoudre le problème [52-55]. Les résultats témoignent la présence d'un centre accepteur situé environ 0.4 eV au-dessus du bord de la bande de valence E_u , et celui des donneurs à 0.5 eV en dessous de



l'extrémité de la bande de conduction E_c . Cette identification trouve un appui supplémentaire dans des travaux rapportés sur des mesures de spectroscopie de déflexion photo thermique (PDS) et du photocourant modulé (CPM) et Par conséquent, (a-Se) est, sans aucun doute, un système U négatif [56].

La présence des pièges profonds dans le sélénium amorphe a été traditionnellement déduite à partir des expériences xérographiques [49], mais un comportement anormal observé sur la conductivité dans l'obscurité dans a-Se a été également attribué à des pièges profonds près du niveau de Fermi [57]. Des Photocourants en régime stationnaire mesurés sur le sélénium amorphe (a-Se) en fonction de l'intensité d'illumination pour des températures entre 210 K et 297 K, proposent d'avantage la confirmation de la présence d'un piège profond des électrons près du niveau d'équilibre de Fermi [58].

Un peu plus tard, Koughia et al [43] ont analysés les courants transitoires des électrons à partir de la technique du temps de vol (TOF), et ont déduits trois niveaux de défauts distincts (différents): un pic majeur situé à $0.3 \ eV$ en dessous de E_c , un plus faible autour de $0.5 \ eV$, et une autre densité profonde au-delà de $0.65 \ eV$. Alors que l'énergie de $0.5 \ eV$ correspond aux résultats obtenus à partir d'analyse précédente, les niveaux situés à $0.3 \ eV$ sont également soutenus par de nouvelles observations expérimentales. Des attentions dans des expériences antérieures du temps de vol (TOF) ont porté principalement sur la région post-transit, une étude attentive des courants d'électrons pré-transit a révélé des preuves incomparable pour un piège distincte situé à $\sim E_c - 0.2$ eV [54]. Néanmoins, des mesures du photocourant transitoire montrent un soutien supplémentaire pour le niveau situé à $0.25 \ eV$ au-dessus de E_v [59].

Une étude ultérieure a été entreprise par Benkhedir et al [55] pour confirmer ces résultats en examinant les photocourants transitoires standard dans des cellules gap du sélénium amorphe a-Se à des températures plus basses, mais ils n'ont pas réussi à trouver le changement de pente qui pourrait indiquer la présence d'un niveau de défaut à ~ 0.25 eV, cependant leurs expériences offrent preuve d'un niveau discret localisé à environ 0.4 eV au-dessus de E_v en parfait accord avec l'étude originale de Song et al [51], et une queue de bande de valence exponentielle, avec une largeur inférieur à 30 meV, est résolue.

Sous l'influence des idées présentées par Koughia et al [43], le même groupe de recherche a tenté de modéliser la distribution de la densité d'états dans le gap du sélénium amorphe près de la bande de conduction, comme une somme d'une distribution exponentielle et trois distributions gaussiennes. Cela implique que les trois ensembles de pièges d'électrons (niveaux défaut) existent



dans la bande interdite de a-Se. Les positions de ces pièges se sont révélées d'être de $0.3 \ eV$, 0.48et $0.65 \ eV$ au-dessous du bord de la bande de conduction. La largeur caractéristique de la queue de bande trouvée dans le même travail est égale à $20 \ meV$ [60].

Plus récemment, des mesures du photocourant transitoire par la technique du temps de vol et la photoconductivité transitoire standard sur les couches évaporées d'a-Se, ont été effectuées par Benkhedir et al pour analyser la densité d'états dans la bande interdite. Cela signifie une décroissance dans le courant de prés-transit dans la trace du photocourant transitoire du temps de vol (TOF) ou une bosse dans le courant post-transit indique un niveau de défauts dans la bande interdite. Pour identifier la position énergétique du défaut, les décroissances du courant sont transformées en diagramme $[I(t) \times t]^{-1}$ ou $[I(t) \times t]$ [61]. Une telle analyse des données du temps de vol (TOF) pour les électrons a montré la présence de deux niveaux de défauts. Ces niveaux sont situés à environ 0.26 eV et 0.5 eV au-dessous de l'extrémité de bande de conduction. Des mesures de traces de (TPC) dans une configuration coplanaire des couches de (a-Se), ont été utilisées pour analyser la densité d'états dans la bande interdite du côté de la bande de valence. Dans ce cas, une décroissance de la trace indique un niveau de défaut. Cette analyse a montré la présence de deux niveaux de défauts situés à 0.2 eV et 0.4 eV au-dessus du bord de la bande de valence [62].

Dans une publication ultérieure, Marshall [63] a montré avec des calculs de simulation que l'application des procédures décrites ci-dessus pour interpréter les traces du temps de vol (TOF) et de la photoconductivité transitoire (TPC), peuvent détecter la présence des niveaux de défauts. Cependant, la procédure de prés-transit donne une fausse position énergétique du défaut indépendamment de la hauteur de l'intensité du pic au-dessus de la densité du fond. En revanche, la procédure de post-transit identifie correctement cette énergie. Il a aussi montré que des méthodes quantitatives comme la transformée de Fourier identifie avec précision la structure de la densité d'états.

Il est intéressant de mentionner que les valeurs des positions énergétiques des défauts présentés dans les deux derniers paragraphes, peuvent être considérées comme une estimation d'image de la densité d'états dans le gap du sélénium amorphe. Il est également important de signaler que la position énergétique des niveaux de défauts profonds est confirmée en utilisant la méthode de prés-transit [51], et que la position énergétique des niveaux de défauts peu profonds est confirmée par la méthode de la transformée de Fourier [62].

L'utilisation de la méthode de la transformée de Fourier a permis de connaître, plus précisément, la distribution énergétique de la densité d'états dans le gap du (a-Se) du côté de la bande de valence. Cette méthode a été proposée par Main et al [64], et a été largement utilisé dans



différentes situations. Nous pouvons, également, utiliser la méthode de la transformée de Laplace pour le même objectif. La différence la plus importante entre les deux techniques est dans leur convergence. Contrairement à la méthode de la transformée de Laplace, la convergence de la transformée de Fourier doit être assurée par l'utilisation de certaines techniques, une procédure de fenêtrage, par exemple, et peut dépendre de la forme des distributions des états localisés [65].

L'intérêt porté à l'utilisation de la méthode de la transformée de Laplace pour l'extraction de la densité des états localisés dans les matériaux amorphes, à partir des données du photocourant transitoire (TPC) a donné lieu à un grand nombre de publications [66-70]. Comme il est indiqué par Naito et al [65,66-69], la méthode de la transformée de Laplace offre deux avantages:

- L'analyse de la méthode est valable à la fois dans le régime avant et après la recombinaison du photocourant transitoire.
- Applicable à des semi-conducteurs amorphes présentant un transport dispersif ou non dispersif.

Bien que le sélénium amorphe stabilisé (a-Se: As) est maintenant un photoconducteur à rayon X bien établi, il y a de nombreux aspects scientifiques du matériau qui n'ont pas été résolus tel que la diminution de la durée de vie, expliquée dans la littérature par l'introduction d'un nouveau piège des trous. Notre contribution est une analyse critique de nombreux aspects scientifiques des travaux qui n'ont pas été résolus, nous examinons les différentes propriétés discutés plus haut en identifiant et discutant ces études expérimentales par des études théoriques. Dans le présent travail, et dans le cadre du modèle de piégeage multiple, nous utilisons l'analyse du photocourant transitoire standard (TPC) basée sur la méthode de la transformée de Laplace à haute résolution, pour calculer la distribution de la densité d'états dans le sélénium pur et dopé par l'arsenic. À l'aide des résultats obtenus, nous examinons l'évolution de la distribution de la densité d'états dans la moitié inférieure du gap de sélénium amorphe due au dopage avec l'arsenic.

II.5 Les techniques de la photoconductivité transitoire

II.5.1 L'expérience de la photoconductivité transitoire standard (TPC)

Cette technique consiste à produire une excitation optique pour générer des porteurs libres à t=0 dans la bande de transport. Les porteurs de charge se déplacent dans le matériau jusqu'à leurs disparition à cause de l'effet d'un champ électrique. Tout cela se passe après être immobilisé plusieurs fois par les différents pièges qui sont présents dans la bande interdite du matériau [71]. La figure II.4 décrit l'expérience de (TPC).





Figure II.4: Le principe de l'expérience de la photoconductivité transitoire standard [36].

II.5.2 L'expérience de la photoconductivité transitoire du temps de vol (TOF)

Cette technique a été développée par Spear [72] pour mesurer la mobilité de dérivé des porteurs dans (a-Se), ou une courte impulsion des électrons à haute énergie a été utilisée pour créer la couche des porteurs de charge en excès juste sous le contact supérieur. Cette technique implique la création et le dérivé des porteurs de charge en excès (trous ou électrons) à travers l'épaisseur de cellules sandwich d'un échantillon semi-conducteur comme il est indiqué dans la figure II.5.



Figure II.5: Le principe de l'expérience de la photoconductivité transitoire du temps du vol (TOF)

[35].

II.6 Description de l'algorithme numérique

Le but est de résoudre, dans le cadre de la photoconductivité transitoire les équations de transport. La méthode utilise la technique de Laplace, elle dérive de celle mise au point par Naito et al. En 1994 Naito [65] a résolu les équations de transport formulés par Noolandi [38] sous



l'hypothèse d'une courte illumination, en utilisant la transformée de Laplace. Nous résumons ici les différentes étapes du calcul:

1-Résolution des équations du modèle de transport dans le cadre drift -diffusion.

2-Calcul de l'échelle de l'énergie par le biais de la variable de Laplace.

3-A l'aide des mesures du photocourant transitoire, on calcule la transformée de Laplace du courant pour chaque temps de mesure.

3-Simulation de la relation décrivant la distribution de la densité des états localisés.

Dans le cadre du modèle de conduction par piégeage multiple, la variation de la densité des charges est donnée par les équations de continuité suivantes:

$$\frac{dp(t)}{dt} = -\sum_{i} \frac{dp_i(t)}{dt} - \frac{p(t)}{\tau} + n_0 \delta(t)$$
(II.1)

$$\frac{dp_i(t)}{dt} = \omega_i p(t) - \gamma_i p_i(t)$$
(II.2)

p: la densité des trous libres,

 p_i : la densité des trous piégés à la i-ème états localisés,

 τ : durée de vie de recombinaison,

 n_0 : la densité des porteurs libres injectés.

La constante du taux de capture est :

$$\omega_i = \sigma_e v_{th} g(E_i) \Delta E \tag{II 3}$$

et la constante du taux d'émission est:

$$\gamma_i = v \exp(-\frac{E_i}{K_B T}) \tag{II.4}$$

 $E_i = i\Delta E$ est l'i-ème niveau d'énergie situé en dessous d'un bord de mobilité,

 σ_{e} : la section efficace de capture,

 v_{th} : la vitesse thermique.

v: la fréquence de tentative d'échappement, la fonction delta dans l'équation (II.1) définit la condition de l'état initiale pour l'expérience de la photoconductivité transitoire.



II.7 Résolution des équations de transport

II.7.1 Application de la méthode de Laplace à basse résolution (LT)

La transformée de Laplace constitue une méthode puissante pour résoudre les équations différentielles linéaire, certaines intégrales et équations aux dérivées partielles. Elle réduit le problème de résoudre une équation différentielle linéaire à coefficients constants à un problème algébrique. Cette méthode peut analyser la réponse transitoire des circuits, et la transformée de Laplace permet de relier le problème en fonction du temps à celui en fonction de la fréquence et définit comme suit :

$$l\{f(t)\} = \int_{0}^{\infty} f(t)e^{-st}dt$$
(II.5)

La dérivation dans le domaine temporel correspond à multiplier F(s) par s et puis sous traire la valeur initiale de f(t) (donc $f(0^-)$), on obtient :

$$l\left\{\frac{df(t)}{dt}\right\} = sF(s) - f(0^{-}) \tag{II.6}$$

On peut appliquer les définitions précédentes aux équations (II.1) et (II.2) et on trouve:

$$s\hat{p}(s) = -\sum_{i} s\hat{p}_{i}(s) - \frac{\hat{p}(s)}{\tau} + n_{0}$$
 (II.7)

$$s\hat{p}_i(s) = \omega_i \hat{p}(s) - \gamma_i \hat{p}_i(s) \tag{II.8}$$

$$\hat{p}_i(s)(s+\gamma_i) = \omega_i \hat{p}(s) \Longrightarrow \hat{p}_i(s) = \frac{\omega_i \hat{p}(s)}{s+\gamma_i}$$
(II.9)

On injecte l'expression de $P_i(s)$ dans l'équation (II.7) on aboutit à :

$$s\hat{p}(s) = -\sum_{i} s \frac{\omega_i \hat{p}(s)}{s + \gamma_i} - \frac{\hat{p}(s)}{\tau} + n_0$$
(II.10)



$$\hat{p}(s) = \frac{n_0}{s + \sum_i \frac{s\omega_i}{s + \gamma_i} + \frac{1}{\tau}}$$
(II.11)

$$\hat{p}(s) = \frac{n_0}{a(s)} \tag{II.12}$$

où

$$a(s) = s + \frac{1}{\tau} + \sum_{i} \frac{s\omega_{i}}{s + \gamma_{i}} = s + \frac{1}{\tau} + s \int_{0}^{E_{f}} \frac{\sigma_{e} v_{th} g(E)}{s + v \exp(-\frac{E}{K_{B}T})} dE$$
(II.13)

Dans l'expression en haut E_f est le niveau d'équilibre thermique de Fermi. La différenciation de l'équation (II.13) par rapport à ln *s*, nous donne :

$$\frac{da(s)}{d\ln s} = s \left[1 + \int_{0}^{E_{f}} \sigma_{e} v_{th} g(E) h(s, E) dE \right]$$
(II.14)

tel que :

$$h(s,E) = \frac{\nu \exp(-\frac{E}{K_B T})}{\left(s + \nu \exp(-\frac{E}{K_B T})\right)^2}$$
(II.15)

L'équation (II.15) est une équation intégrale de Fredholm du première type, connu comme un problème mal-posé. Dans ce cas il est très difficile d'obtenir une solution exacte. Donc pour résoudre le problème Naito et al [65] ont approché cette équation par une fonction delta, comme le montre la relation ci-dessous:

$$h(s,E) = \frac{K_B T}{s} \delta(E - E_0) \tag{II.16}$$

avec

$$E_0 = K_B T \ln(\frac{v/s}{s}) \tag{II.17}$$



en remplaçant l'équation (II.16) et (II.17) dans l'équation (II.14), nous obtenons :

$$\frac{da(s)}{d\ln s} = s + \sigma_e v_{th} K_B Tg(E_0)$$
(II.18)

Le photocourant dans l'expérience de la photoconductivité transitoire, est donné par la formule:

$$I(t) = e\mu_0 Fp(t) \tag{II.19}$$

En appliquant la transformée de Laplace à la relation du photocourant transitoire on trouve :

$$\hat{I}(s) = e\mu_0 F\hat{p}(s) \tag{II.20}$$

 μ_0 : la mobilité microscopique du porteur de charge.

F : le champ électrique appliqué.

Des équations (II.12), (II.14) et (II.20), la distribution des états localisés peut être donnée par:

$$g(E_0) = \frac{1}{\sigma_e v_{th} K_B T} \left[\frac{d}{d \ln(s)} \left(\frac{e n_0 \mu_0 F}{\hat{I}(s)} \right) - s \right]$$
(II.21)

$$g(E_0) = \frac{1}{\sigma_e v_{th} K_B T} \left[\frac{d}{d \ln(s)} \left(\frac{I(0)}{\hat{I}(s)} \right) - s \right]$$
(II.22)

L'intégration numérique sur les N points de l'échantillon, donne une transformée de Laplace du photocourant transitoire:

$$\hat{I}(s) = \sum_{j=2}^{N-1} I(t_j) e^{-t_j s} \Delta t_j$$
(II.23)

où

$$\Delta t_j = \frac{(t_{j+1} - t_{j-1})}{2} \tag{II.24}$$

La distribution des états localisés peut être obtenue à partir des équations(II.17) et (II.22).



II.7.2 Application de la méthode de la transformée de Laplace à haute résolution (HLT)

Comme l'indique la relation (II.16) dans la technique de Laplace LT il y a le problème de K_BT , dû à l'approximation par la fonction delta. Pour améliorer la résolution d'énergie dû à la méthode de la transformée de Laplace, Augawa et al [69] ont proposé la méthode de la transformée de Laplace de la photoconductivité transitoire à haute résolution (HLT). Dans cette méthode ; on calcule la dérivée seconde de l'équation (II.13) par rapport à *s*,

$$\frac{d^2 a(s)}{ds^2} = -\int_0^{E_f} \sigma_e v_{th} g(E) h'(s, E) dE$$
(II.25)

$$h'(s,E) = \frac{2\nu \exp(-\frac{E}/K_{B}T)}{\left[s + \nu \exp(-\frac{E}/K_{B}T)\right]^{3}}$$
(II.26)

Cette fonction peut aussi être approchée par une fonction delta

$$h'(s,E) = \frac{K_B T}{s^2} \delta(E - E'_0)$$
(II.27)

avec

$$E'_{0}(s) = K_{B}T\ln(\frac{2\nu}{s})$$
(II.28)

En substituant l'équation (II.27) et (II.28) dans l'équation (II.25), on aboutit à:

$$\frac{d^2 a(s)}{ds^2} = -\frac{\sigma_e v_{th} K_B T}{s^2} g(E'_0)$$
(II.29)

Utilisons la transformée de Laplace de J(t) = tI(t) et $H(t) = t^2I(t)$, définit comme suit:

$$\hat{J}(s) = \int_{0}^{\infty} tI(t)e^{-st}dt = -e\mu_0 E \frac{d\hat{p}(s)}{ds}$$
(II.30)



$$\hat{K}(s) = \int_{0}^{\infty} t^{2} I(t) e^{-st} dt = e \mu_{0} E \frac{d^{2} \hat{p}(s)}{ds^{2}}$$
(II.31)

Des équations (II.12) et (II.29), on obtient l'expression de la distribution des états localisés,

$$g(E_0) = \frac{I(0)}{\sigma_e v_{th} K_B T} \frac{\hat{I}(s)\hat{K}(s) - 2[\hat{J}(s)]^2}{[\hat{I}(s)]^3} s^2$$
(II.32)

II.8 Conclusion

Nous avons exposé dans ce chapitre une description générale du sélénium amorphe et son importance pour le développement technologique. Par la suite, nous avons détaillé les techniques expérimentales et les méthodes employées dans la simulation de la distribution des états localisés utilisées dans le cadre de cette étude.



CHAPITRE III

L'effet de l'arsenic sur les propriétés électronique du sélénium amorphe

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons simuler la distribution de la densité des états localisés dans la moitié inférieure du gap de mobilité du sélénium amorphe pur et dopé par l'arsenic. Nous allons employer la technique de Laplace à haute résolution, utilisant les photocourants transitoires dans une géométrie coplanaire à différentes températures. Nous exposons les résultats de la simulation numérique, et nous comparons les résultats obtenus par la simulation avec les mesures expérimentales existants dans la littérature.

III.2 Calcul de la distribution de la queue de bande de valence dans (a-Se)

Le sélénium amorphe (a-Se) est doté d'un certain nombre de propriétés physiques remarquables, rendant ce matériau attrayant pour une grande variété d'applications dans l'électronique. Traditionnellement (a-Se) a été employé dans la xérographie, plus récemment ce matériau est utilisé comme un photoconducteur à rayons X dans des détecteurs d'image à écran plat [73]. Les dernières conférences focalisées sur les applications du sélénium amorphe ont indiqué que les détecteurs de rayons X à écran plat à base de photoconducteurs utilisant le sélénium amorphe (a-Se), sont maintenant à une étape qui peuvent fournir d'excellentes images et sont utilisés dans diverses applications d'imagerie par rayons X médicales et non médicales [74]. La couche photoconductrice de (a-Se) s'appelle le sélénium stabilisé car il est dopé avec 0.2-0.5 at.% As. Ce choix de dopage empêche la cristallisation de la structure. L'addition d'As forme des liaisons entre les chaînes de sélénium, cependant le dopage entraine une diminution dans la durée de vie des trous, attribuée à l'addition des pièges profonds pour les trous [75]. D'un point de vue expérimental, plusieurs travaux qui datent des années soixante ont étudié les effets du dopage sur les paramètres de transports [76]. Mais les aspects de la densité des états localisés les plus examinés étaient centralisé sur les chalcogénures d'arsenic, avec moins d'attention pour le sélénium amorphe et d'autres membres du groupe des chalcogénures.

Dans cette contribution, nous appliquerons une combinaison de mesure de la photoconductivité transitoire sur différents échantillons de sélénium amorphe (a-Se) pour simuler la densité d'états dans le gap. L'image générale dégagée peut confirmer que le sélénium amorphe est un élément du groupe -U- négatif, effaçant des doutes antérieurs qui peuvent exister sur ce point [77]. Dans cette analyse, nous nous concentrons sur les propriétés électroniques du sélénium amorphe liées au transport des trous. En particulier, nous étudions la densité des états localisés dans le cas pur et dopé avec un objectif de comprendre comment ces propriétés changent avec le dopage.



III.3 Les matériaux étudiés

Différentes compositions d'échantillons ont été utilisées au cours de ce travail. Ces échantillons sont le sélénium pur (a-Se) et le sélénium dopé par l'arsenic (As) avec un taux de 0.2at.% et 0.5at.%. Avant d'entamer la simulation de la densité des états localisés dans le sélénium amorphe pur ou dopé, il faut calculer plusieurs grandeurs qui figurent dans les deux relations exposées dans ce travail selon (II.31, II.32).

La méthode de Laplace nécessite la connaissance du spectre de Laplace du courant, ainsi que la valeur du courant à t=0. Les valeurs des spectres de Laplace du courant ont été obtenues en appliquant la relation (II.24). Cette dernière est basée sur la mesure expérimentale du photocourant transitoire utilisant la technique de TPC. Cette technique a été largement utilisée par Benkhedir et al pour obtenir des mesures précises du photocourant transitoire pour une large gamme de sélénium amorphe et ses Alliages [78], et qui peuvent être un moyen efficace de détection de la densité des états localisés comme nous avons détaillé dans le chapitre précédant. Nous avons aussi utilisé la technique de TPC pour étudier les effets de l'ajout de l'arsenic. Les résultats du transport des trous sont présentés sur la figure III.1 pour le cas pur. On entend par un transport de trous que le photocourant transitoire mesuré représente un courant dû au déplacement des trous, alors que la photoconductivité transitoire en opposition avec la technique du temps de vol, mesure le courant dû aux deux porteurs de charge. Dans le cas de sélénium amorphe et d'après les résultats de la littérature reportés sur les mesures de la mobilité des trous et des électrons que ces derniers sont moins mobiles que les trous et que leur mobilité est 30 fois plus grande que la mobilité des électrons [79]. Dans ce cas ils domineront le signal de la photoconductivité transitoire (TPC) et le photocourant transitoire est dû principalement au transport des trous. L'analyse par la méthode de Laplace à haute résolution nous permet donc d'explorer une distribution des états localisés ci-dessus de la bande de valence E_V .

III.4 Simulation de la densité des états localisés par la méthode HLT dans (a-Se) pur

Les photocourants transitoires utilisés pour le calcul de Laplace du courant, la grandeur qui figure dans la relation à simuler de la densité des états localisés ont été mesuré par Benkhedir et al [62]. Sur la figure III.1 est reportée les résultats expérimentaux du photocourant transitoire d'un échantillon coplanaire de sélénium amorphe, généralement abrégé (a-Se), d'épaisseur 15 μ m sous une tension de 200 V et une excitation optique pulsé de longueur d'onde $\lambda = 400nm$. La durée de l'impulsion lumineuse est de l'ordre de 5 ns. Les résultats sont représentés en échelle log-log.





Figure III.1 : Les mesures du photocourant transitoire à différentes températures dans (a-Se) pur [62].

Pour une densité d'états purement exponentielle, le mécanisme de transport par piégeage multiple, qui contrôle la conductivité dans la plupart des semi-conducteurs amorphes [80] au-dessus de 200 K, entraîne une décroissance en loi de puissance du photocourant transitoire après une excitation pulsée. Un comportement pareil est absent sur les courbes de TPC illustré sur la figure III.1. On peut voir une diminution dans les photos courantes transitoires dans la gamme de temps de l'ordre de la microseconde. Une telle dépression indique la présence d'un niveau de piégeage discret dans le gap, avec une densité qui dépasse la densité du fond [81-83]. La position énergétique peut être calculée à partir de la probabilité de la réémission. Si la densité du piège est du même ordre de grandeur que la densité du fond, les traces des photos courants transitoires peuvent être transformé en diagrammes $I(t) \times t$ ou $\frac{1}{I(t) \times t}$, et on peut facilement avoir le temps de dépression dans le photocourant t^{*} pour chaque température puis on trace la variation ln t^{*} en fonction de 1 / T pour déterminer les valeurs approximatives de la position des pièges et la valeur de la fréquence de tentative d'échappement. Il est possible, en principe, d'obtenir non seulement la position énergétique du piège par le biais de l'approximation du domaine temporel décrite ci-dessus, mais aussi une image de la distribution des états localisés dans la bande interdite, en utilisant la transformé de Laplace à haute résolution, le point central de ce travail. En utilisant notre modèle de simulation, on peut avoir les valeurs du spectre de la densité des états à différentes températures à partir de l'équation (II.32) et les paramètres exposés dans le tableau (III.1).



Paramètre	K _b	σ	τ	υ
Valeur (Unité)	8.62×10 ⁻⁵ (eV K^{-1})	10^{-20} (<i>cm</i> ²)	2×10^{-6} (s)	10^{12} (s ⁻¹)

Tableau III.1 : Les Paramètres fixes de la simulation.

La figure III.2 présente les profils générés à partir des traces du photocourant transitoire de la figure III.1, et utilisant une fréquence de tentative d'échappement $v = 10^{12} s^{-1}$. L'échelle d'énergie est définie par $E = K_b T \ln \left(\frac{2v}{s}\right)$. A partir de la figure III.2 et mis à part la distribution du fond décroissante exponentiellement, une caractéristique distincte est enregistrée à basse température, et un large épaulement se manifeste pour les températures élevés. Les profiles indiquent la présence d'un pic situé à 0.28eV relever à température basse et une large caractéristique située autour de 0.45eV. Les positions énergétiques sont calculées à partir de la relation (II.29), avec une même fréquence de tentative d'échappement pour tous les pièges de l'ordre de $10^{12} s^{-1}$.

Les positions énergétiques sont en relation directe avec le domaine temporel de la mesure du photocourant transitoire pour chaque température. La fenêtre d'énergie résultante des données expérimentales du photocourant transitoire à la température 193K est comprise entre 0.23 eV et 0.38 eV, cela signifie que nous perdons les informations sur la densité d'états g(E) pour des énergies supérieures à 0.38 eV. À des températures élevées, nous perdons l'information sur la distribution des états localisés pour les faibles énergies. Le premier niveau de défaut est peu profond et peut être attribué à un changement dans l'angle dièdre comme le montre Lukovský et al [84], ce défaut est neutre. Le deuxième défaut est attribué au centre de défaut chargé D⁻ dans les chalcogénures [54]. Nous pouvons voir que le deuxième niveau de défaut est moins résolu que le premier, ce qui peut s'expliquer par la coupure des données expérimentales dans les longs temps et les valeurs très faibles des courants qui introduisent plus de bruit.





Figure III.2 : La densité des états localisés dans (a-Se) pur.

Nos calcul sont en en bon accord avec la littérature. La figure III.3 ci-dessous représente la densité des états localisés calculé par Benkhedir et al [62], en utilisant la transformé de Fourier des photocourants transitoires mesurés par la technique de TPC. On peut bien voir que la densité n'est pas toujours monotone elle contint toujours un pic peu profond et pic profond situés aux même positions énergétiques que notre travail.



Figure III.3 : La densité des états localisés calculée par Benkhedir et al en utilisant la transformé de Fourier [62].



Nous avons aussi comparé nos résultats avec l'image de la densité des états proposée par Abkowitz dérivée en combinant les résultats d'une variété d'expériences. Nos résultats concordent avec les l'image de la densité exposée sur la figure III.4 sur le fait que la densité n'est totalement exponentielle, et qui est une extension du modèle de Marshall et Owen [26].



Figure III.4 : La densité des états proposée par Abkowitz [49].

Plus récemment Serdouk et Benkhedir [86] ont montré que les positions énergétiques des pics sont ont bon accord avec l'image de la densité simuler par le biais des méthodes à basse résolution. Cette corrélation peut être justifiée par le fait que la méthode de Laplace donne toujours des résultats fiables et comparables avec la méthode à haute résolution, tant que la température caractéristique de la queue exponentielle de la densité des états localisés est inférieure aux températures de mesure.

Nous avons aussi comparé nos calculs avec les postions déduites du domaine temporel. Concernant la position énergétique des pics déduit à partir du diagramme temporel, les résultats de la littérature montrent que les valeurs sont $E_{sh} = (0.20 \pm 0.02)eV$ et $E_{uh} = (0.38 \pm 0.02)eV$ pour les défauts peu profond et profond respectivement. On peut remarquer une différence de l'ordre de (0.60-0.10)eV dans le cas des pics peu profonds et une déviation de (0.05-0.09)eV pour les pièges profonds. Cette différence peut être attribuée à la même valeur de tentative d'échappement utilisée dans notre programme de simulation. Selon des études antérieures les valeurs de la fréquence de tentative d'échappement sont de $5 \times 10^8 s^{-1} \langle v_{sh} \langle 2 \times 10^{10} s^{-1} pour les$ défauts peu profonds, alors qu'elles sont de l'ordre de $2 \times 10^{10} s^{-1} \langle v_{uh} \langle 1.3 \times 10^{12} s^{-1} pour les$ défauts profonds [62].



Pour arriver à la vraie valeur de la position énergétique on doit faire un ajustement, avec un choix convenable de v dans le calcul qui permet de reproduire la même caractéristique, soit la même position d'énergie pour toutes les températures. Malheureusement, cette procédure ne peut être réalisée pour les résultats de la figure III.2 en raison de la limitation de l'intervalle du temps des données de TPC, qui limite la gamme énergétique du profil de la densité des états localisés.

Notre modèle de densité d'états déduit de cette étude, diffère du modèle de la distribution des états localisés dans le sélénium amorphe calculé par la technique de l'inverse de Laplace du photocourant transitoire, mesuré par la technique du vol TOF. Comme le montre la figure cidessous, la queue de la bande de valence est une distribution monotone, qui diminue de façon exponentielle dans l'intervalle Ev + 0.4 eV, avec l'absence du pic situé à 0.28 eV.



Figure III.5 : La densité d'états dans (a-Se) selon Koughia [87].



III.5 Simulation de la densité des états localisés par la méthode HLT dans a-Se dopé

La photoconductivité transitoire a été utilisée sur des échantillons de (a-Se) d'épaisseur $(10-20)\mu m$ dopée avec 0.2 at.% et 0.5 at.% d'arsenic dans une configuration coplanaire. Un LASER d'azote pulsé fourni un flash de lumière des nanosecondes pour les expériences transitoires. Des photocourants transitoires représentatifs générés par l'application d'une tension de 230V à différentes températures, sont illustrés sur la figure III.6. Un ensemble de traces du photocourant transitoire mesuré sur un échantillon de sélénium amorphe dopé avec 0.5 at.% d'arsenic, avec une tension de 100 V appliquée, à différentes températures, est représenté sur la figure III.7. Ces traces sont différentes de celles mesurées sur des échantillons dopés avec 0.2 at.% As ou ceux non dopés [88].

La figure III.6 montre un ensemble de photocourants transitoires mesurés à différentes températures avec une tension appliquée de 230 V. Pour toutes les températures, les traces montrent un comportement similaire dans le domaine temporel. A des temps de l'ordre de 10^{-5} s, le courant décroit en t^{-0.5}, tandis que pour les temps plus longs, la décroissance suit la loi t⁻¹. Dans la partie de la décroissance qui suit la loi t⁻¹, une large dépression peut être identifiée à partir d'un léger changement de la pente autour de 10^{-4} s. Cette dépression se déplace à des temps plus longs avec l'abaissement de température [88]. Il est important de souligner que les traces de TPC pour ces échantillons sont néanmoins différentes de celles mesurées pour (a-Se) non dopé, où le courant décroit en t⁻¹, et qui montre deux dépressions, l'une d'entre elles autour de 10^{-6} s [62].

Un ensemble de traces de TPC mesurées, avec 100 V appliqué, à différentes températures, est représenté sur la figure III.7.On remarque que ses dernières diffères de celles mesurées dans les échantillons dopés avec 0.2at% ou les non dopés. On peut voir que la dépression dans les photocourants transitoires est très lente avec une pente autour de t^{-0.3} pour toutes les températures. En outre, il y a une dépression très prononcée dans les courbes au voisinage de 10^{-4} s [88].





Figure III.6 : Les mesures du photocourant transitoire à différentes températures dans le a-Se dopé par 0.2 at. % As [88].





Utilisant ces mesures dans le formalisme de la transformée de Laplace à haute résolution, la densité représentatif des états localisés des deux échantillons calculée à partir des donnés du photocourant mesuré à différentes températures des figures.III.6 et III.7, et par le biais de l'équation (II.32) est représentée sur les figures.III.8 et III.9 respectivement.





Figure III.8 : La densité d'états localisés dans a-Se dopé par 0.2at% d'As à différentes température.



Figure III.9 : La densité d'états localisés dans a-Se dopé par 0.5at.% d'As à différentes température.

L'effet de l'addition de l'arsenic au sélénium amorphe est présenté sur les figures III.8 et III.9. La première représente le taux de dopage de 0.2 at.%, alors que la deuxième traite le cas de dopage de 0.5 at. %. Il ressort des figures III.8, III.9 que l'ajout de l'arsenic exerce l'effet inverse sur la densité des états localisés reporté toujours dans la littérature. Comme le montre les deux figures, la densité dans le gap de mobilité est composée d'une distribution exponentielle traduite par la ligne droite dans la représentation semi-logarithmique, et la déviation par rapport à cette dernière indique la présence des pièges représentés par la distribution gaussienne. Dans cette dernière



représentation semi-logarithmique, nous pouvons facilement voir un pic dans la distribution de la densité d'états g(E) situé autour de 0.45eV à toutes les températures pour les échantillons dopés avec 0.2at.% As. Un état de défaut similaire est observé dans les échantillons de (a-Se) dopé avec 0.5 at.% As, dont la position énergétique est indépendante de la température. Ces distributions sont similaires aux résultats obtenus par le biais de la méthode de Laplace à basse résolution [71].

Nos résultats sont en bon accord avec les résultats reportés par des études antérieures. Selon les mesures de Benkhedir et al [88] indiquées sur la figure III.10, la position du pic profond est de l'ordre de $E^* = (0.40 \pm 0.05)eV$ pour le dopage de 0.2at.% avec une tentative d'échappement $\upsilon \approx 2.5 \times 10^{11} Hz$. D'une autre par $E^* = (0.33 \pm 0.02)eV$ et $\upsilon \approx 10^{10} Hz$ pour le deuxième tau de dopage, représentés respectivement par les cercles vides et les carrés pleins dans la figure III.10. On regardant les erreurs absolues de la position énergétique du pic profond dans les deux échantillons, on peut remarquer que la position n'est pas la même. Cette déviation a été justifié par une étude ultérieure qui a montré que la méthode utilisée peut erronée la position énergétique du pic [63] ce qui justifié la capacité des méthodes spectroscopiques utilisées dans notre travail.



Figure III.10 : La position énergétique des pics profonds dans a-Se : 0.2at.%As et 0.5at.% As, utilisant la méthode classique [88]



III.6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons donné les résultats de l'effet du dopage sur les propriétés électroniques de sélénium amorphe. Le dopage introduit des changements importants dans la densité des états localisés de sélénium amorphe. La suppression des défauts peu profonds se traduit par des changements importants dans la concentration des défauts profonds qui peut être la cause de la diminution de la durée de vie des trous dans le cas dopé.





La répartition énergétique des états localisés dans l'écart de mobilité est l'une des plus importantes caractéristiques des semi-conducteurs amorphes. Malgré une longue histoire de recherche, la forme exacte de la distribution de la densité des états localisés dans la bande interdite du sélénium amorphe reste un sujet de controverse. L'objectif du présent travail vise à revoir la fonction de la distribution des états localisés au-dessus de la bande de valence. Le modèle de simulation employé pour étudier le transport dans le sélénium amorphe afin de calculer cette distribution, est basé sur les conditions de l'expérience de la photoconductivité transitoire et adopte la technique de Laplace à haute résolution comme une méthode pour la résolution des équations de transport, dans le cadre du modèle de conduction par piégeage multiple.

Les résultats de la simulation trouvés montrent que la distribution des états localisés au-dessus de la bande de valence dans le sélénium amorphe n'est pas monotone. La densité est composée d'une distribution de fond de forme exponentielle avec deux distributions gaussiennes. Le premier pic est situé à 0.28eV avec une amplitude relativement stable de l'ordre de $10^{15}cm^{-3}eV^{-1}$. Le deuxième est large caractéristique qui se manifeste à 0.45eV. Le premier est associé aux défauts intrinsèques liés à la distorsion de l'ange dièdre dans le modèle de chaîne aléatoire du sélénium amorphe, alors que le défaut profond représente les défauts chargés dans le modèle U négatif.

Dans le cas dopé, le modèle de densité simulé est relativement stable dans les deux échantillons. Cela signifie que seules de petites variations dans la distribution, comme un décalage ou une correction dans les amplitudes des distributions. Nous avons trouvé que le pic peu profond disparu en contradiction avec la littérature qui présume l'addition de nouveaux pièges, sur la base de la diminution de la durée de vie. La remarque la plus frappante est la croissance de la concentration des pièges profonds para port au cas pur qui peut expliquer cette diminution. Ces changements augmentent l'importance relative des niveaux de défauts profonds dans le sélénium amorphe dopé par l'arsenic, et expliquent ainsi le raccourcissement de la durée des trous largement rapporté avec l'addition de l'arsenic.



La distribution calculée par la méthode HLT ne diffère pas de celle calculée par la méthode LT en raison que les températures de mesure sont toujours inférieures à la température caractéristique des matériaux étudiés. Alors l'approximation delta utilisé dans la résolution des équations de transport ne donne pas une pente qui diffère de la pente de la distribution du fond dans la méthode LT, par conséquence les distributions gaussiennes sont toujours présentes dans les deux méthodes.



- [1] S. Kasap, J.B. Frey, G. Belev, O. Tousignant, H. Mani, L. Laperriere, A. Reznik and J.A. Rowlands, *Phys. Status. Solidi B*. 2009, **246**, 1794.
- [2] M. Kastner, D. Adler and H. Fritzsche, *Phys. Rev. Lett.* 1976, **37**, 1504.
- [3] J.A.Rowland and S.O.Kasap, *Phys.Today.* 1977, **11**, 24.
- [4] S.O.Kasap and J.A.Rowland, *Proc .IEEE*. 2002, **90**,591.
- [5] S.O.Kasap and J.A.Rowland, J. Mater.Sci.Mater.Electron. 2000, 11, 179.
- [6] G. Belev, S.O. Kasap, J. Non-Cryst. Solids. 2004, 345&346, 484
- [7] S.O. Kasap, M. Z. Kabir and J.A. Rowlands, *Curent Applied Physic*. 2006, 6, 288.
- [8] S. O. Kasap and C. Juhasz, *Photogr. Sci. Eng.*1982, **26**, 239
- [9] J. C. Shottmiler, M. D. Tabak, G. Lucovsky and A. T. Ward, J. Non-Cryst. Solids. 1970,4, 88
- [10] A. Ghemri, Mémoire de Magister, Université Med kheider, Biskra, (Algérie), 2013.
- [11] K. Rerbal, Thèse de Doctorat, Université Mentouri, Constantine, (Algérie), 2004.
- [12] A. Chovet, P. Masson, Physique des semi-conducteurs, Ecole polytechnique, Université de Marseille, Marseille, (France), 2005.
- [13] M. Ifevre, Thèse de Doctorat, Université de Lille, Lille, (France), 1985.
- [14] B. J Fogal, Thèse de Master, Université de Saskatchewan, (canada), 2005.
- [15] H.Belgacem, thèse de Doctorat, Université Hadj Lakhdar, Batna, (Algérie), 2010.
- [16] F. Larbi, Thèse de Doctorat, Université d'Oran, Oran, (Algérie), 2014.
- [17] M.W.Kara, Thèse de Doctorat, Université Abou Baker Belkaid, Tlemcen, (Algérie) 2012.
- [18] Pr .Robert Valls & Dr Richard Frèze, propriétés et structure des semi-conducteurs.
- [19] A. SOUICI, Physique des Semi-conducteurs, Université de Bejaia, (Algérie), 2014.
- [20] N. Massoum, Thèse de Doctorat, Université Abou Baker Belkaid, Tlemcen, (Algérie), 2014.
- [21] W. Anderson, Phys. Rev, 1958, 1900.
- [22] R. Lachaume, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, Grenoble, (France), 2014.
- [23] N. F. Mott, Adv. Phys. 1967. 16, 49.
- [24] H. Brodsky, Amorphous semiconductors, Springer-Verlag, New York, (1979)
- [25] M. Cohen, H. Fritzsche and S.R Ovshinski, Phys. Rev. Lett. 1969, 22, 1065
- [26] J. M. Marshall and A.E Owen, *Philos. Mag*, 1971, 24, 1281.
- [27] S. Altazin, thèse de Doctorat, Université de Grenoble, Grenoble, (France), 2011.
- [28] H. Gueddouche, Thèse de Master, Université Larbi Tébéssi, Tébéssa, (Algérie) ,2016.
- [29] A. Mefteh, Thèse de Doctorat, Université Mouhamed kheider, Biskra, (Algérie), 2004
- [30] R.N.Hall, *Phys. Rev.* 1951, **38**, 228
- [31] W. E. Spear and S. C. Cloude, *Philos. Mag. B.* 1988, **58**, 467.
- [32] S. Tobbeche and A. Merazga, *Courrier du Savoir*. 2004, 5, 31.
- [33] N. Guedidi, Thèse de Magister, Mouhamed kheider, Biskra, (Algérie) ,2012.
- [34] R.N.Hall, Phys. Rev. 1952. 87. 387
- [35] M.L. Benkhedir, Thèse de Doctorat, Katholieke UniversitéLeuven, (Belgium), 2006.
- [36] W. Shockley and J. Read, *Phys. Rev.* 1952, **87.** 835.



- [37] F. W Schmidlin, *Phys. Rev.* B. 1977, **16**, 2362.
- [38] J. Noolandi, *Phys. Rev.* B. 1977.16, 4466.
- [39] A. Khaled, Thèse de Magister, Université Mentouri, Constantine, (Algérie), 2008.
- [40] M. A. Heireche, Thèse de Doctorat, Université Ahmed Ben Bella, Oran, (Algérie), 2014.
- [41] N.F. Mott, Adv. Physiol. Educ. 1967, 16, 49.
- [42] A. Nwachuku and M. Kuhn, Appl. Phys. Lett. 1968, 12, 163
- [43] C. Koughia, Z.Shakoor, S.O. Kasap and J. Marshall, J. Appl. Phys. 2005, 97, 33706.
- [44] D. Lee, K. Cheung. *Proc.SPIE*, 1995, **237**, 2432.
- [45] H. Ponce, Thèse de Doctorat, Université de Nancy, Nancy, (France), 2009.
- [46] L. E. Antonuk, J.Boudry and A.Street. *Med. Phys*, 1992, **19**, 1455.
- [47] W. Zhao and J. A.Rowlands. SPIE Proc. 1992, 134, 1651
- [48] M. Abkowitz and R. C. Enck, *Phys. Rev. B*. 1982, **25**, 2567.
- [49] M. Abkowitz, Philos. Mag. Lett. 1988, 58, 53.
- [50] S. O. Kasap and J. A. Rowlands, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2000, **11**, 179.
- [51] H. Z. Song, G. J. Adriaenssens, E. V. Emelianova and V. I. Arkhipov, *Phys. Rev. B*. 1999, **59**, 10610.
- [52] N. Qamhieh, M. L. Benkhedir, M. Brinza, J. Willekens and G. J. Adriaenssens, J. *Phys.: Condens. Matter.* 2004, **16**, 3827.
- [53] M. L. Benkhedir. M. S. Aida and G. J. Adriaenssens, J. Non-Cryst.Solids. 2004, 344, 193.
- [54] M. L. Benkhedir, M. Brinza and G. J. Adriaenssens, J. Phys.: Condens. Matter. 2004, 16, 5253.
- [55] M. L. Benkhedir, M. S. Aida, N. Qamhieh, A. Stesmans and G. J. Adriaenssens, J. *Optoelectron. Adv. Mater.* 2005,7, 329.
- [56] M. L. Benkhedir, M. Brinza, J. Willekens, K. Haenena, M. Daenena, M. Nesladeka and G. J. Adriaenssens, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2005, **7**, 2223.
- [57] N. Qamhieh, J. Willekens, M. Brinza and G. J. Adriaenssens, J. Phys.: Condens. Matter. 2003, 15, L631.
- [58] N. Qamhieh, M. L. Benkhedir, M. Brinza and G. J. Adriaenssens, J. Optoelectron. Adv. Mater. 2005, 7, 1781.
- [59] T. E. Orlowski and M. Abkowitz, J. Non-Cryst. Solids. 1985, 77, 439.
- [60] E. Emelianova, M. Benkhedir, M. Brinza and G. Adriaenssens, *J. Appl. Phys.* 2006, **99**, 083702.
- [61] J. M. Marshall, J. Non-Cryst. Solids. 1985, 77, 564.
- [62] M. L. Benkhedir, M. Brinza, G. J. Adriaenssens and C. Main, J. Phys. Condens. Matter. 2008,20, 215202.
- [63] J. M. Marshall and C. Main, *NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics*, 2009, 49.
- [64] C. Main, R. Bruggemann, D. P. Webb and S. Reynolds, *Solid State Commun.* 1992, 83, 401.
- [65] H. Naito, J. Ding and M. Okuda, Appl. Phys. Lett. 1994, 64, 1830.
- [66] H. Naito, T. Nagase, T. Ishii, M. Okuda, T. Kawaguchi and S. Maruno, J. Non-Cryst. Solids. 1996, **363**, 198.
- [67] T. Nagase and H. Naito, J. Non-Cryst. Solids. 1998, 824, 227.
- [68] T. Nagase, K. Kishimoto and H. Naito, J. Appl. Phys. 1999,86, 5026.
- [69] N. Ogawa, T. Nagase and H. Naito, J. Non-Cryst. Solids. 2000, 367, 266.



- [70] M. J Gueorguieva, C. Main, S. Reynolds, R. Bruggemann and C. Longeaud, J. Non-Cryst. Solids. 2002, **299**, 541.
- [71] F. Serdouk, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba, (Algérie), 2015.
- [72] W. E. Spear, J.Non.Gryst.Solids.1969,1,197.
- [73] B. Fogal, E.Robert, J. Johanson, G. Belev, S. O'Leary and S.O. Kasap. J. Non-Cryst Solids, 2002, **299**, 993.
- [74] S.O. Kasap. J. Rowlands, B. Fogal, M. Z. Kabir, and J.Johanson. Non-Cryst Solids, 2002, 299, 988.
- [75] B. Fogal and S. Kasap, *Can. J. Phys.* 2014, **92**, 634.
- [76] S. Kasap, K. Koughia, B. Fogal, G. Belev, and J. Johanson. *Semiconductors*, 2003 37, 789.
- [77] K. Tanaka, J. Opto electron. Adv. Mater. 2001, 3, 189.
- [78] N. F. Mott, E. A. Davis and R. A. Street, *Philos. Mag.* 1975, **32**, 961.
- [79] S. O. Kasap and C. Juhasz, J. Phys. D: Appl. Phys. 1985, 18, 703.
- [80] D.Monroe. Phys. Rev. Lett, 1985, 54, 146.
- [81] J. M. Marshall and R. A. Street, *Solid State Commun.* 1984, **50**, 91.
- [82] G.Seynhaeve, G.J Adriaenssens and H. Michiel, *Solid State Commun.* 1985, **56**, 323.
- [83] D. Monroe, *Solid State Commun.* 1986, **60**, 435.
- [84] C. K. Wong, G. Lucovsky and J. Bernholc. J. Non-Cryst. Solids. 1987. 97, 1171.
- [85] C.Main, R. Bruggeman, D. Webb and S. Reynolds, J. Non-Cryst. Solids. 1993,164 48.
- [86] F. Serdouk and M. L Benkhedir, *Physica.B.* 2015, **459**, 122.
- [87] C. Koughia, A. Reznik, C. Allen, R. Johanson and S. O. Kasap, *Phys. Status. Solidi* A. 2016, 10, 1-8
- [88] M. L. Benkhedir, F. Djafeflia, M. Mansour and N. Qamhieh, *Phys. Status. Solidi.* 2010.C.7, 877,

