

PHOTOCONDUCTIVITE EXTRINSEQUE DANS
L'ARSENIURE DE GALLIUM DE HAUTE RESISTIVITE

par

Franck G.D. Prat

Thèse présentée en vue de l'obtention
de la maîtrise ès sciences

Département de physique,

Faculté des sciences,

Université d'Ottawa,

Ottawa, Canada.

1972

à mes parents

SOMMAIRE

On a étudié la photoconductivité entre $.75\mu$ et 8μ dans GaAs de haute résistivité à 300K et à 80K. Les mesures de photoconductivité ont été couplées aussi souvent que possible avec des mesures d'effet photo-Hall.

A 80K une importance particulière a été attachée aux effets de photoconductivité transitoire et aux effets de sensibilisation, photomémoire et quenching du photocourant. Il a été possible, en appliquant une méthode nouvelle d'étude de la photoconductivité extrinsèque en fonction du temps et de la longueur d'onde, d'établir une série de spectres à partir desquels au moins 6 niveaux d'imperfections ont pu être déterminés; cette méthode semble très supérieure à la méthode de balayage spectral habituellement utilisée, qui ne tient pas compte du comportement particulier du photocourant en fonction du temps dans cette sorte de matériau.

L'illumination entre $.95\mu$ et 1.20μ est cause de très forts effets de photomémoire qui entraînent

II

le quenching du photocourant aussi bien dans l'extrinsèque que dans l'intrinsèque. Une étude de la photoconductivité en fonction du temps entre $.95\mu$ et 1.20μ nous a permis d'estimer le coefficient d'absorption et la durée de vie des porteurs dans l'extrinsèque. Finalement un modèle simple et original à deux niveaux de recombinaison a été proposé et explique de façon assez satisfaisante les effets de sensibilisation, photomémoire-quenching, et croissance lente du photocourant.

III

REMERCIEMENTS

Je remercie vivement le docteur Emery Fortin qui m'a accueilli comme étudiant en maîtrise et m'a conseillé avec beaucoup de bonne volonté tout au long de mes travaux.

Il me fait aussi plaisir de remercier MM. J. Basinski, R. Sénéchal et S.D. Rosenbaum dont les conseils et l'expérience me furent très utiles.

Enfin, je tiens à remercier M. Nelson Goodchild et M. Derrick Kingswell pour la modification du cryostat.

J'exprime ma plus profonde gratitude au Conseil des Recherches pour la Défense dont l'assistance financière fut inappréciable.

IV

TABLE DES ILLUSTRATIONS

	PAGE
1 Diagramme de bande interdite pour un matériau sensibilisé	8
2 Exemple d'analyse à deux bandes pour $.90\mu$	16
3 Vue en coupe du cryostat	20
4 Schéma de la configuration du spécimen	21
5 Photoconductivité et effet photo-Hall à 300K	24
6 Photoconductivité en fonction de l'intensité lumineuse pour les longueurs d'onde $.825\mu(\text{gap})$, $.88\mu$, 1.28μ , 1.60μ	26
7 Exemples de spectres obtenus aux courtes longueurs d'onde par balayage spectral	30
8 Photoconductivité et effet photo-Hall en fonction du temps pour 4 longueurs d'onde d'intérêt	32

9	Réunion des courbes de photoconductivité en fonction du temps entre $.75\mu$ et 2.40μ	33
10	Photoconductivité en fonction de la longueur d'onde entre 2.0μ et 6.0μ	36
11	Schéma des niveaux d'imperfections	47
12	Exemple d'effet de photomémoire: atténuation du photocourant à 1.30μ	51
13	Exemple d'effet de quenching: $.825\mu$ (primaire intrinsèque) et 1.16μ simultanément	52
14	Exemple d'effet de quenching: $.90\mu$ (primaire extrinsèque) et 1.16μ simultanément	53
15	Schéma montrant les mécanismes de recombinaison pour 1.16μ	56
16	Concentration des électrons en fonction du temps pour 1.16μ	60
17	Exemple d'effet de photomémoire: atténuation et croissance lente du photocourant à $.825\mu$ (primaire intrinsèque)	70

VI

- 18 Exemple d'effets de photomémoire:
atténuation et croissance lente du
photocourant à $.90\mu$ (primaire
extrinsèque) 71
- 19 Croissance lente de la conductivité
électronique pour $\lambda = .825\mu$ (intrin- 73
sèque)
- 20 Mécanismes de recombinaison actifs
durant la croissance lente de la 74
photoconductivité intrinsèque

VII

LISTE DES TABLES

TABLE		PAGE
1	Résultats obtenus par la méthode d'analyse à deux bandes	40
2	Nomenclature des niveaux d'imperfections	45

TABLE DES MATIERES

	PAGE
SOMMAIRE	I
REMERCIEMENTS	III
TABLE DES ILLUSTRATIONS	IV
LISTE DES TABLES	VII
CHAPITRE I INTRODUCTION	
I.1 Origine du projet	1
I.2 Méthode	2
I.3 Plan de la thèse	4
CHAPITRE II THEORIE	
II.1 Sensibilisation	6
II.2 Effet Hall dans le cas d'une conduc- tion à deux bandes	11
CHAPITRE III MONTAGE EXPERIMENTAL	
III.1 Spécimen	17
III.2 Appareillage	18

CHAPITRE IV RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

IV.A: à 300K	22
IV.B: à 85K	25

B.1 Sensibilisation du spécimen

a) Illumination intrinsèque	25
b) Illumination extrinsèque	27

B.2 Photoconductivité transitoire
et effet photo-Hall

a) Photoconductivité entre .75 μ et 2.70 μ	29
b) Photoconductivité entre 2.7 μ et 8.0 μ	34
c) Effet photo-Hall et photo- conductivité mixte	37
d) Analyse à deux bandes ...	38
e) Niveaux d'imperfections	46

B.3 Photoconductivité entre .95 μ
et 1.20 μ et quenching

a) Photoconductivité entre .95 μ et 1.20 μ	48
b) Atténuation optique de la photoconductivité	50

c) Photoconductivité à 1.16μ ;	
modèle semi-quantitatif	55
d) Coefficient d'absorption	
et durée de vie	62
B.4 <u>Croissance lente du photocou-</u>	
<u>rant en fonction du temps</u>	
a) Résultats	67
b) Discussion	69

CHAPITRE V

CONCLUSION

TABLE DES REFERENCES	79
----------------------------	----

CHAPITRE I

INTRODUCTION

1) Origine du projet:

Des oscillations de basse fréquence du photocourant dans GaAs de haute résistivité compensé au chrome ont déjà été observées par plusieurs auteurs (1, 2, 3, 4). Dans nos laboratoires, ces oscillations du photocourant ont pu être observées à 80K pour des champs de polarisation supérieurs à 750 V/cm et seulement pour des longueurs d'onde comprises entre $.83\mu$ ("gap") et $.95\mu$ ainsi qu'entre 1.25μ et 1.60μ . De plus, les longueurs d'onde entre $.95\mu$ et 1.25μ causaient un "quenching" des oscillations; nous nous sommes aperçus que ces mêmes longueurs d'onde étaient aussi responsables de très forts effets de "mémoire" dans la photoconductivité de ce matériau.

Tous ces phénomènes, causés par des longueurs d'onde extrinsèques, pouvaient dépendre de la population des divers niveaux d'imperfections habituellement rencontrés dans GaAs de haute résistivité (5). Nous avons donc été amenés à faire une étude assez approfondie de

la photoconductivité et des effets de photomémoire à bas champs de polarisation (5 volts/cm) en espérant pouvoir en déduire une explication des oscillations de basse fréquence. Finalement cette étude, qui semble être la plus approfondie faite jusqu'à ce jour, de la photoconductivité extrinsèque, de l'effet photo-Hall et des effets de photomémoire dans GaAs compensé a fourni matière suffisante à la constitution d'une thèse. Les effets d'oscillations du photocourant proprement dits feront l'objet d'une thèse ultérieure (Peter Lenczewski). Il convient de remarquer qu'une étude de la photoconductivité intrinsèque et des effets de surface a déjà été faite dans nos laboratoires et dans ce même matériau par H.M. Brown et E. Fortin (6).

2) Méthode:

La photoconductivité et l'effet photo-Hall ont été étudiés simultanément en fonction de plusieurs variables:

- la longueur d'onde de l'illumination
(de $.75\mu$ à 8.0μ)
- le temps

- l'illumination préalable du spécimen
- et l'intensité lumineuse (seulement pour la photoconductivité).

La plupart des mesures furent faites à 80K.

Les résultats expérimentaux, dont certains offrent une similitude intéressante avec ceux obtenus par Vorob'ev et al (7) sur GaAs compensé à l'oxygène, présentent les caractéristiques suivantes (à 80K):

a) Surlinéarité ($I_p = k I_L^x$ où $x > 1$) du photocourant I_p en fonction de l'intensité lumineuse I_L pour l'illumination intrinsèque ($.825\mu$).

b) A toutes les longueurs d'onde, atténuation optique du photocourant par certaines longueurs d'onde extrinsèques (λ_a de $.95\mu$ à 1.20μ).

c) Photoconductivité presque toujours fortement ambipolaire; on observe, d'après les mesures d'effet photo-Hall, la présence de trous et d'électrons participant ensemble à la conduction.

d) Après désensibilisation optique du spécimen par les longueurs d'onde λ_a , on peut observer une croissance lente de photocourant en fonction du temps pour $\lambda = .825\mu$ (gap) et $\lambda = .90\mu$, le spécimen ayant tendance à retrouver sa sensibilité initiale.

D'après l'ensemble de ces mesures, nous avons pu établir:

-un schéma approximatif de la distribution des niveaux d'imperfections dans ce matériau,

-et surtout, un modèle semi-quantitatif qui explique les phénomènes d'atténuation optique et de croissance lente du photocourant d'une façon originale.

3) Plan de la thèse:

La première partie de cette thèse traite de la théorie des effets de sensibilisation, en grande partie inspirée des travaux de Rose (8) et de Bube (9); ensuite le montage expérimental est décrit de façon succincte; finalement la dernière partie (Chapitre IV), et la plus importante, donne l'essentiel des résultats expérimentaux. Ce chapitre IV se compose lui-même de quatre sections qui décrivent les quatre effets majeurs observés:

-sensibilisation

-effets transitoires

-effets de photomémoire (donc de "quenching")

-effets de croissance lente.

Dans chaque section les résultats expérimentaux et la discussion de ces résultats sont étroitement liés.

En conclusion, nous envisageons la possibilité de trouver des applications pratiques aux propriétés remarquables de ce matériau et de généraliser les résultats obtenus à d'autres matériaux de ce type.

CHAPITRE II

THEORIE

La première partie de ce chapitre expose le mécanisme de sensibilisation d'un semi-conducteur par incorporation d'impuretés (cette sensibilisation n'est qu'un cas particulier de compensation). Certaines des idées présentées ici seront reprises au Chapitre IV, surtout en ce qui concerne l'atténuation optique du photocourant.

La deuxième partie n'est qu'un exposé simplifié de la méthode d'analyse à deux bandes ("two-band analysis"), imaginée par Kwan et al (10), qui nous a permis dans certains cas d'estimer la participation relative des trous et des électrons à la photoconductivité totale.

Nous n'avons pas jugé utile de parler des mécanismes élémentaires de la photoconductivité qui sont très bien connus; pour référence, voir par exemple (9).

1) Sensibilisation:

Nous dirons qu'un matériau est d'autant plus photosensible que le rapport du photocourant au courant

à l'obscurité est plus grand pour une intensité lumineuse et une longueur d'onde données.

Le "niveau de démarcation des trous" (9) est habituellement défini comme étant la limite énergétique qui sépare les pièges des centres de recombinaison: les niveaux au dessus du niveau de démarcation ont une plus grande probabilité d'être des centres de recombinaison et ceux au dessous ont une plus grande probabilité de se comporter comme pièges.

Dans un matériau ordinaire, non-sensibilisé, la durée de vie des porteurs excités par la lumière est en général petite parce que les centres de recombinaison actifs sont des centres dits rapides; appelons les, après Bube (9), centres de type I.

Si nous ajoutons des accepteurs compensés II — qui ont en particulier pour effet d'augmenter la résistivité à l'obscurité — à ce matériau, nous obtenons le diagramme de bande interdite indiqué sur la figure 1. Ces accepteurs compensés sont chargés négativement et ont donc une section de capture pour les trous beaucoup plus grande que leur section de capture subséquente pour les électrons.

BANDE DE CONDUCTION

----- Donneurs

----- Centres I

----- Centres II
(accepteurs compensés)

BANDE DE VALENCE

Figure 1

DIAGRAMME DE BANDE INTERDITE POUR UN MATERIAU SENSIBILISE

Si de plus,

-la section de capture des niveaux II pour les électrons est plus petite que celle des niveaux I,

-la température assez basse et l'intensité lumineuse suffisante pour que le niveau de démarcation des trous se trouve au dessous de la limite supérieure de la distribution énergétique des niveaux II,

alors, la présence de ces niveaux qui se comportent comme centres de recombinaison lents peut accroître de façon très importante la photosensibilité du spécimen. L'explication habituelle est la suivante: la section de capture des centres II pour les électrons étant plus petite que celle des centres I, les trous capturés par les centres II y restent plus longtemps avant de se recombiner que ceux capturés par les centres I. Un certain nombre d'électrons doivent donc obligatoirement se recombiner avec les trous par l'intermédiaire des centres II lents et ceci cause une augmentation de la durée de vie des porteurs.

Deux caractéristiques de la photosensibilité découlent directement de ce processus:

a) Lorsqu'on augmente l'intensité d'illumination, le niveau de démarcation des trous se rapproche de la bande de valence en traversant la distribution énergétique des niveaux II si bien qu'un plus grand nombre d'entre eux se trouvent inclus dans le processus de recombinaison, une partie du flux de recombinaison passe donc des centres I aux centres II. Ainsi non seulement le taux de création des porteurs croît mais aussi leur durée de vie: la sensibilité se trouve augmentée et le photocourant montre un comportement surlinéaire en fonction de l'intensité lumineuse.

b) On peut aussi généralement observer un phénomène d'atténuation optique de la sensibilité. L'explication habituellement proposée de ce phénomène (9) est la suivante: si une illumination secondaire excite des trous à partir des niveaux II dans la bande de valence, ces trous peuvent ensuite être capturés par les centres I et se recombiner avec les électrons désensibilisant ainsi le spécimen; la (ou les) longueur(s) d'onde causant les transitions de la bande valence aux niveaux II provoquera donc une très forte atténuation de la photocon-

ductivité primaire. Mais nous verrons que cette explication des effets d'atténuation du photocourant ne peut être retenue ici car il apparaît que le spécimen se désensibilise lorsque les niveaux II sont vidés de leurs électrons, et non de leurs trous. Cet aspect de la théorie est étroitement associé aux résultats expérimentaux et est exposé dans la partie "discussion" du Chapitre IV.

2) Effet Hall dans le cas d'une conduction à deux bandes (10):

Ce paragraphe donne un exposé de la méthode imaginée par Kwan, Basinski et Woolley (10) et que nous avons utilisée pour évaluer l'importance relative des trous et des électrons dans la photoconductivité totale. Cette méthode nous a aussi permis dans certains cas, d'estimer les valeurs de la mobilité microscopique des électrons et des trous.

Considérons les équations suivantes (10):

$$R(B) = \frac{(R_1 \sigma_1^2 + R_2 \sigma_2^2) + R_1 R_2 \sigma_1^2 \sigma_2^2 (R_1 + R_2) B^2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2 + \sigma_1^2 \sigma_2^2 (R_1 + R_2)^2 B^2} \quad (2-1)$$

$$\rho(B) = \frac{(\sigma_1 + \sigma_2) + \sigma_1 \sigma_2 (\sigma_1 R_1^2 + \sigma_2 R_2^2) B^2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2 + \sigma_1^2 \sigma_2^2 (R_1 + R_2)^2 B^2} \quad (2-2)$$

où:

$R(B)$ = coefficient de Hall en fonction du
champ magnétique

$\rho(B)$ = résistivité en fonction du champ
magnétique

σ_1 = conductivité relative au porteur n° 1
(σ_n pour les électrons)

σ_2 = conductivité relative au porteur n° 2
(σ_p pour les trous)

R_1 = coefficient de Hall relatif au porteur
n° 1 (R_n)

R_2 = coefficient de Hall relatif au porteur
n° 2 (R_p)

Posons:

$$R(0) = R_0 = \frac{R_1 \sigma_1^2 + R_2 \sigma_2^2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2} \quad (2-3)$$

$$\rho(0) = \rho_0 = \frac{1}{\sigma_0} = \frac{1}{\sigma_1 + \sigma_2} \quad (2-4)$$

cas où le champ magnétique est zéro. Kwan et al (10)

ont montré que:

$$\frac{\rho_0}{\Delta\rho} = tB^{-2} + u \quad (2-5)$$

$$\text{et } \frac{R_0}{\Delta R} = SB^{-2} + a \quad (2-6)$$

$$\text{où: } \Delta\rho = \rho(B) - \rho_0 \quad (2-7)$$

$$\Delta R = R(B) - R_0 \quad (2-8)$$

avec:

$$t = \frac{\sigma_0 - \sigma_1}{\sigma_1 (R_0 \sigma_0 - R_1 \sigma_1)^2} \quad (2-9)$$

$$u = \frac{\sigma_1 (R_0 \sigma_0 + R_1 \sigma_0 - 2R_1 \sigma_1)^2}{(\sigma_0 - \sigma_1) (R_0 \sigma_0 - R_1 \sigma_1)^2} \quad (2-10)$$

$$S = \frac{R_0 \sigma_0 (\sigma_0 - \sigma_1)^2}{\sigma_1^2 (R_0 \sigma_0 + R_1 \sigma_0 - 2R_1 \sigma_1) (R_0 \sigma_0 - R_1 \sigma_1)^2} \quad (2-11)$$

$$a = \frac{R_0 \sigma_0 (R_0 \sigma_0 + R_1 \sigma_0 - 2R_1 \sigma_1)}{(R_0 \sigma_0 - R_1 \sigma_1)^2} \quad (2-12)$$

Mais seules les équations (2-6), (2-11) et (2-12) nous intéressent, car seulement des mesures de R en fonction de B ont été faites.

Un graphique de $-\frac{R_0}{\Delta R}$ en fonction de B^{-2} , permet de déterminer S et a; ensuite à partir des équations (2-11) et (2-12) on peut calculer R_1 et σ_1 ; finalement à partir des équations (2-3) et (2-4) on peut calculer R_2 et σ_2 .

On a, connaissant S, a, R_0 , σ_0 :

$$\sigma_1 = \frac{\sigma_0}{2} \left[1 + \left(\frac{C}{4 + C} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (2-13)$$

$$\text{où } C = \frac{-(Sa)^{\frac{1}{2}}}{R_0 \sigma_0} \left[R_0 \sigma_0 + \left(\frac{a}{S} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (2-14)$$

$$R_1 = \frac{1}{2\sigma_1 - \sigma_0} \left[R_0 \sigma_0 + \frac{\sigma_0 - \sigma_1}{\sigma_1} \left(\frac{a}{S} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (2-15)$$

$$\sigma_2 = \sigma_0 - \sigma_1 \quad (2-16)$$

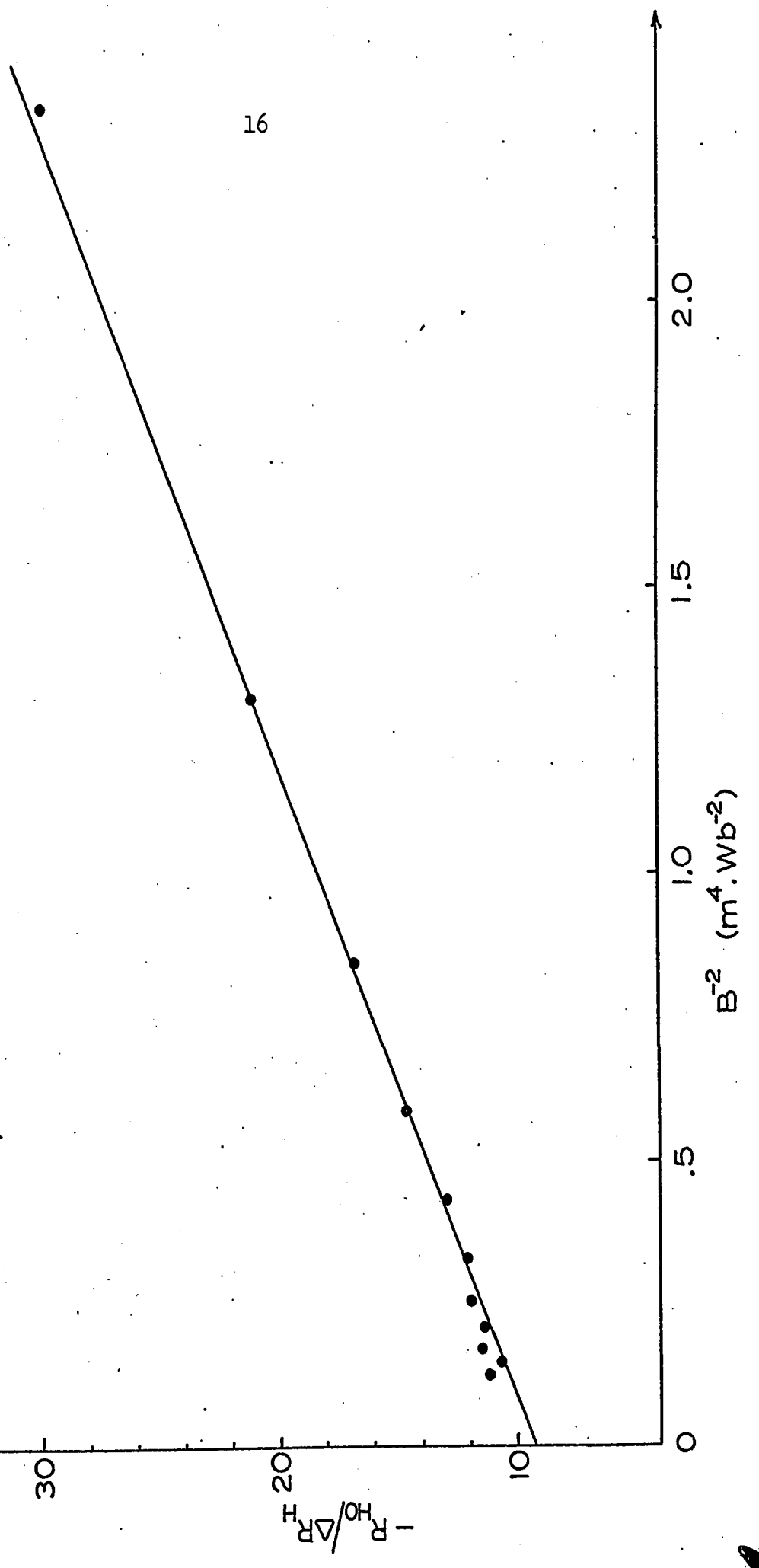
$$R_2 = \frac{R_0 \sigma_0^2 - R_1 \sigma_1^2}{(\sigma_0 - \sigma_1)^2} \quad (2-17)$$

Cette méthode donne des résultats satisfaisants dans le cas considéré, bien que les surfaces d'énergie constantes correspondant à la bande de valence ne soient pas exactement des sphères.

Un comportement raisonnablement linéaire de $\frac{R_0}{\Delta R}$ en fonction de B^{-2} a été observé pour toutes les longueurs d'onde considérées. La figure 2 donne un exemple de cette sorte de résultat pour $\lambda = .90\mu$; la pente S et l'ordonnée à l'origine a peuvent être déduites immédiatement de cette sorte de graphe.

Figure 2 EXEMPLE D'ANALYSE A DEUX BANDES POUR .90μ

T=80K
λ=.90 μ



CHAPITRE III

MONTAGE EXPERIMENTAL

1) Spécimen:

L'échantillon étudié était un monocristal orienté dans la direction $\langle 111 \rangle$, de haute résistivité ($\rho = 2 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ à 300K), compensé au chrome et fourni par la compagnie Monsanto de St-Louis (USA). Cet échantillon fut découpé en parallélépipèdes rectangles de dimensions approximatives $.9 \times 1.8 \times .6 \text{ mm}^3$ dont la surface fut polie chimiquement à l'aide d'une solution de H_2O , H_2SO_4 et H_2O_2 (mélangés dans un rapport 2:2:1) à la température de 80°C pendant environ 5 minutes.

Les contacts, montés suivant la géométrie standard habituellement utilisée pour les mesures d'effet Hall, furent obtenus par déposition d'indium puis alliage à 500°C dans une atmosphère d'hélium.

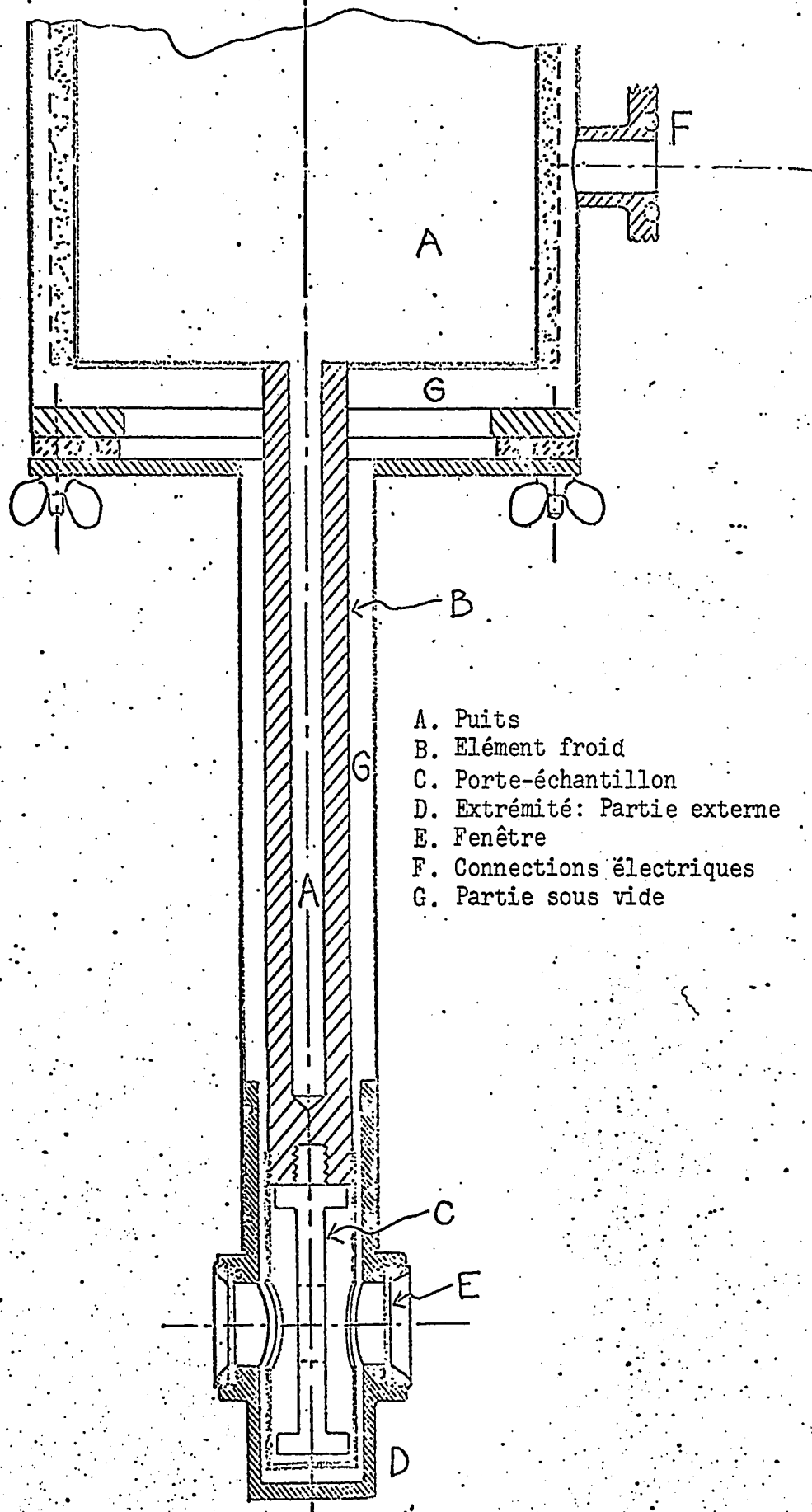
2) Appareillage

Le spécimen fut monté dans un cryostat à accès optique (11) (comme indiqué sur les figures 3 et 4) permettant d'obtenir une température de 80K. Les fenêtres du cryostat étaient de CaF_2 dont la transmission s'étend jusqu'à environ 8μ . Ce cryostat fut placé dans l'entrefer d'un électro-aimant Magnon-Harvey-Wells (voir figure 4) pouvant fournir un champ maximal de 3.2 Wb/m^2 .

Un monochromateur à réseau Bausch-et-Lomb (résolution utilisée 100\AA , puissance de l'ordre de $.1 \text{ mW/cm}^2$) fut utilisé comme source lumineuse dans le proche infra-rouge ($.75\mu$ à 2.7μ). Les mesures de photoconductivité aux longueurs d'onde moyennes (entre 3.0μ et 8.0μ) ont été effectuées à l'aide d'un monochromateur à réseau SPEX 1700. Les mesures d'effet photo-Hall à ces longueurs d'onde n'ayant pu être faites à l'aide de ce monochromateur SPEX pour des raisons d'ordre pratique, nous avons utilisé comme source de lumière

un filament de Nernst en combinaison avec des filtres passe-hauts. Nous avons pu ainsi obtenir deux bandes passantes: de 3.2μ à 4.2μ et de 4.5μ à 8μ ; 4.2μ et 8μ sont les limites supérieures de transmission du quartz et du CaF_2 respectivement. De plus, une simple lampe quartz-iode en combinaison avec des filtres interférentiels ($.825\mu$ et 1.16μ) a été utilisée comme seconde source pour les expériences d'atténuation optique simultanée (nécessitant deux longueurs d'onde simultanées, cf Chapitre IV, section 3). L'intensité lumineuse a pu être variée simplement à l'aide du diaphragme d'entrée du monochromateur.

Pour éviter les effets oscillatoires et non-ohmiques ordinairement observés à haute tension dans ce même matériau (1, 2, 3) un champ relativement faible (5V/cm) provenant de piles au mercure (très stables) fut appliqué au spécimen. Le photocourant et le voltage de Hall (ou la chute de potentiel à travers le spécimen) ont été lus respectivement sur un picoampèremètre Keithley 409 et sur un électromètre Keithley 602 montés dans deux circuits électriquement indépendants. Il fut ainsi possible de mesurer des courants et des voltages de moins de 10^{-13} A et de moins de 10 mv respectivement.



- A. Puits
- B. Elément froid
- C. Porte-échantillon
- D. Extrémité: Partie externe
- E. Fenêtre
- F. Connexions électriques
- G. Partie sous vide

Figure 3 VUE EN COUPE DU CRYOSTAT

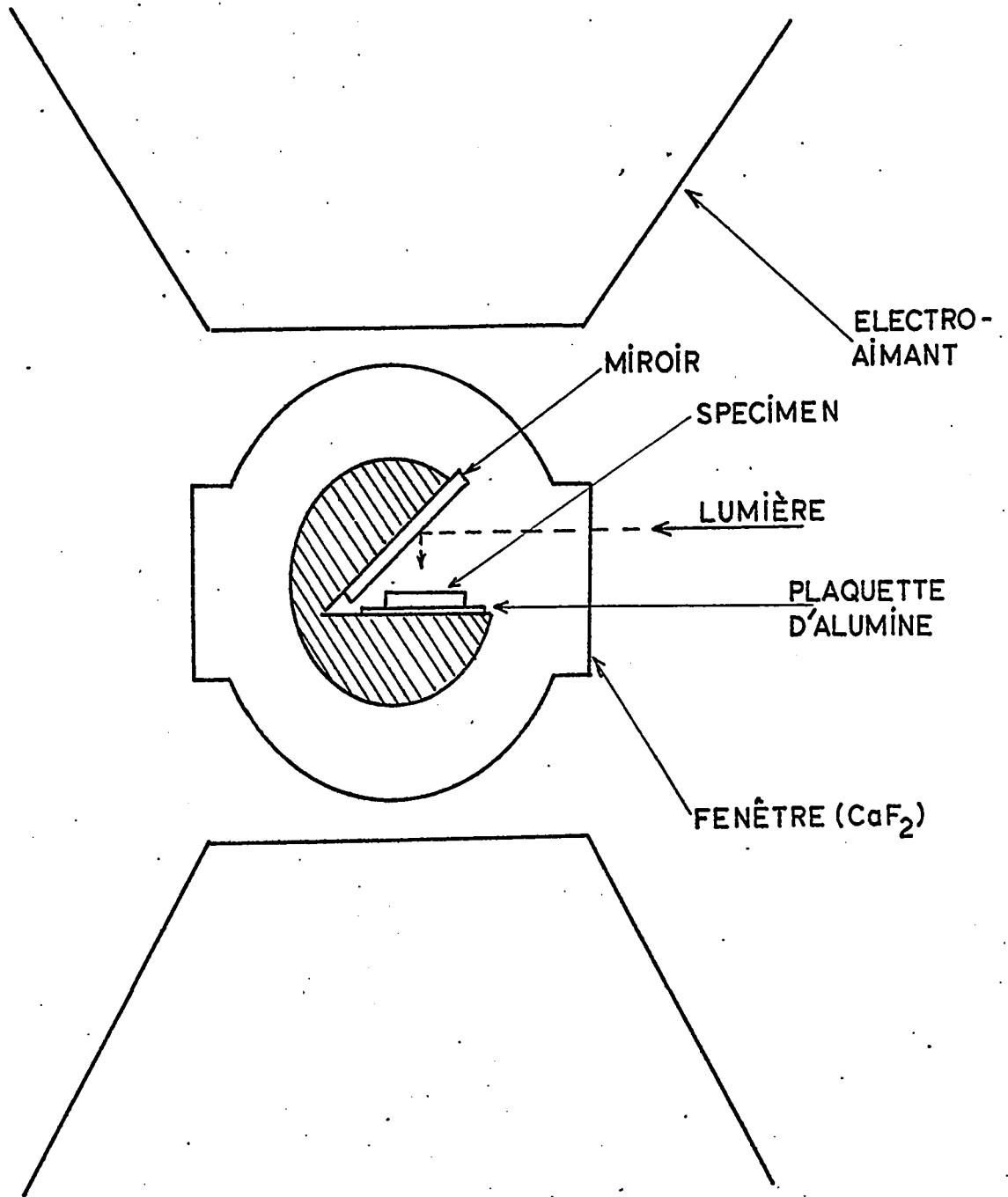


Figure 4 SCHEMA DE LA CONFIGURATION DU SPECIMEN

CHAPITRE IV

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

Ce chapitre comprend deux parties principales A et B; la partie B beaucoup plus importante que la partie A donne l'essentiel des résultats, presque tous obtenus à basse température.

A la fin de chaque section, une discussion brève des résultats est présentée et permet ainsi de relier plus aisément entre eux les différents phénomènes exposés ici.

Partie A: à 300K

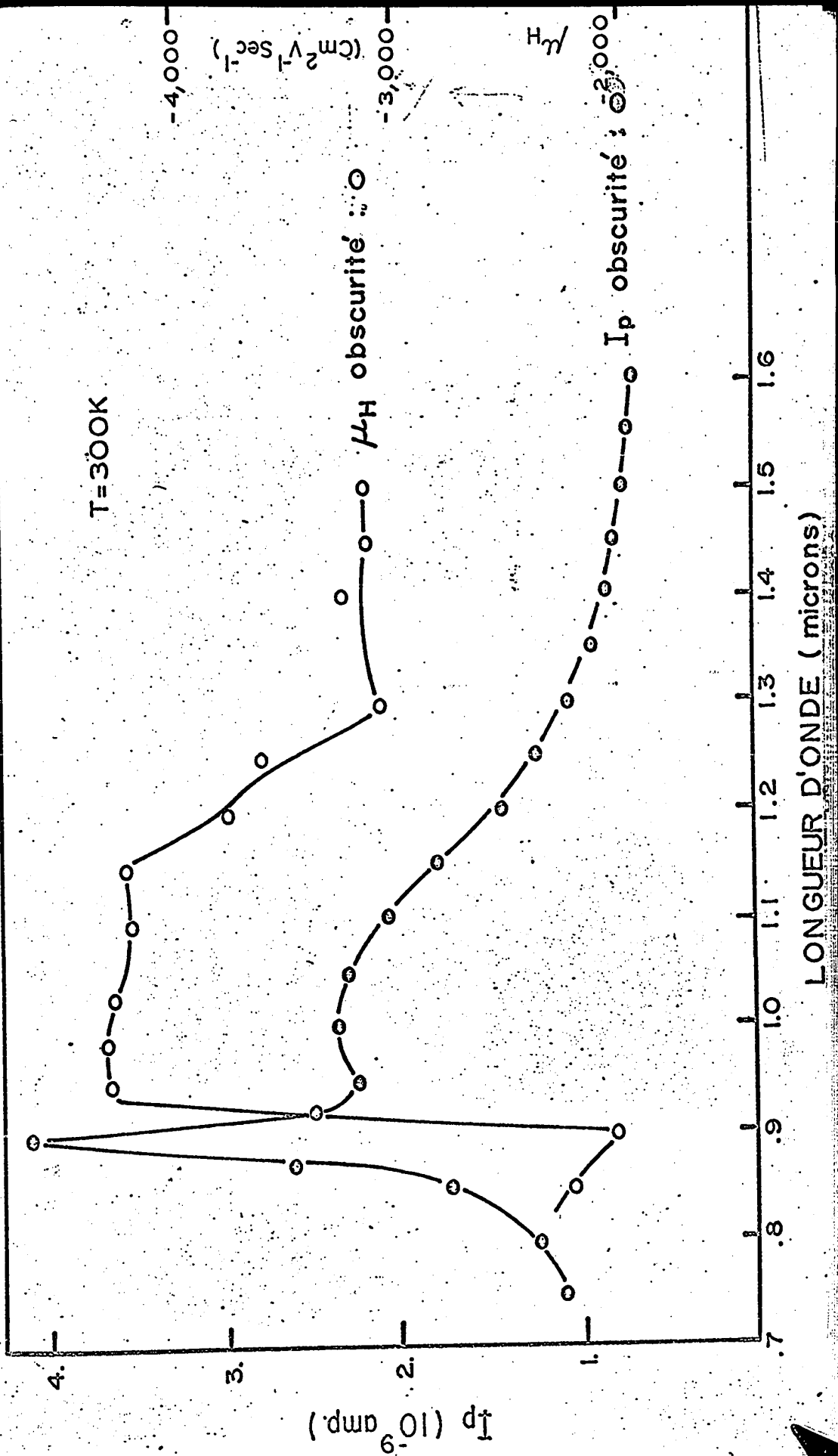
Des mesures simples de photoconductivité et d'effet photo-Hall ont pu être faites à température ambiante et ont permis d'obtenir quelques résultats préliminaires; ceux-ci sont présentés sur la figure 5.

Cette figure, en plus du pic de photoconductivité intrinsèque, montre un large "pic" de la photoconductivité et de la mobilité de Hall dans la région

extrinsèque entre $.95\mu$ et 1.20μ ; à ces longueurs d'onde, la mobilité de Hall est d'environ $4,200 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$, la conduction est donc fortement électronique; ceci suggère l'existence d'une forte densité de niveaux, chargés électroniquement, situés près de la bande de valence (jusqu'à $.40 \text{ eV}$). Ces niveaux profonds sont certainement des accepteurs compensés et sont à l'origine de la haute résistivité du cristal. On peut supposer que la conductivité à l'obscurité, de type n, est principalement causée par des donneurs profonds en équilibre thermique avec la bande de conduction, comme expliqué par Blanc et Weisberg (12).

La sensibilité de ce matériau à 300K est relativement faible; appelons I_p/I_d le rapport du photocourant au courant à l'obscurité; à 300K $I_p/I_d \approx 6$ pour $\lambda = .90\mu$ (gap) alors qu'à 80K nous verrons que $I_p/I_d \approx 10^7$ pour $\lambda = .825\mu$ (gap) et pour une même intensité lumineuse. Aucune sensibilisation en fonction de l'intensité lumineuse et aucun effet d'atténuation optique n'ont pu être observés à 300K, ce qui indique que les centres sensibilisateurs ne sont pas actifs; en d'autres termes, le niveau de démarcation des trous se trouve au dessus des centres II en raison de la température trop élevée.

Figure 5. PHOTOCONDUCTIVITE ET EFFET PHOTO-HALL A 300K



Partie B: à 80K

Cette partie qui comprend en particulier l'étude des effets transitoires et des effets de photo-mémoire, représente l'essentiel de ce travail. En effet la totalité des effets remarquables dans ce matériau furent observés à 80K.

Succesivement, seront étudiés: le mécanisme de sensibilisation du spécimen, la photoconductivité transitoire et les effets de "quenching", et finalement l'effet de croissance lente du photocourant.

B.1 Sensibilisation du spécimen

a) Illumination intrinsèque:

Comme on le voit sur la figure 6, pour $\lambda = .825\mu$, longueur d'onde correspondant au "gap", la réponse du photocourant en fonction de l'intensité lumineuse est nettement surlinéaire mettant ainsi en évidence le phénomène de sensibilisation du spécimen (cf. Chapitre II). Les résultats exposés aux paragraphes suivants permettront de déterminer la position des centres sensibilisateurs II.

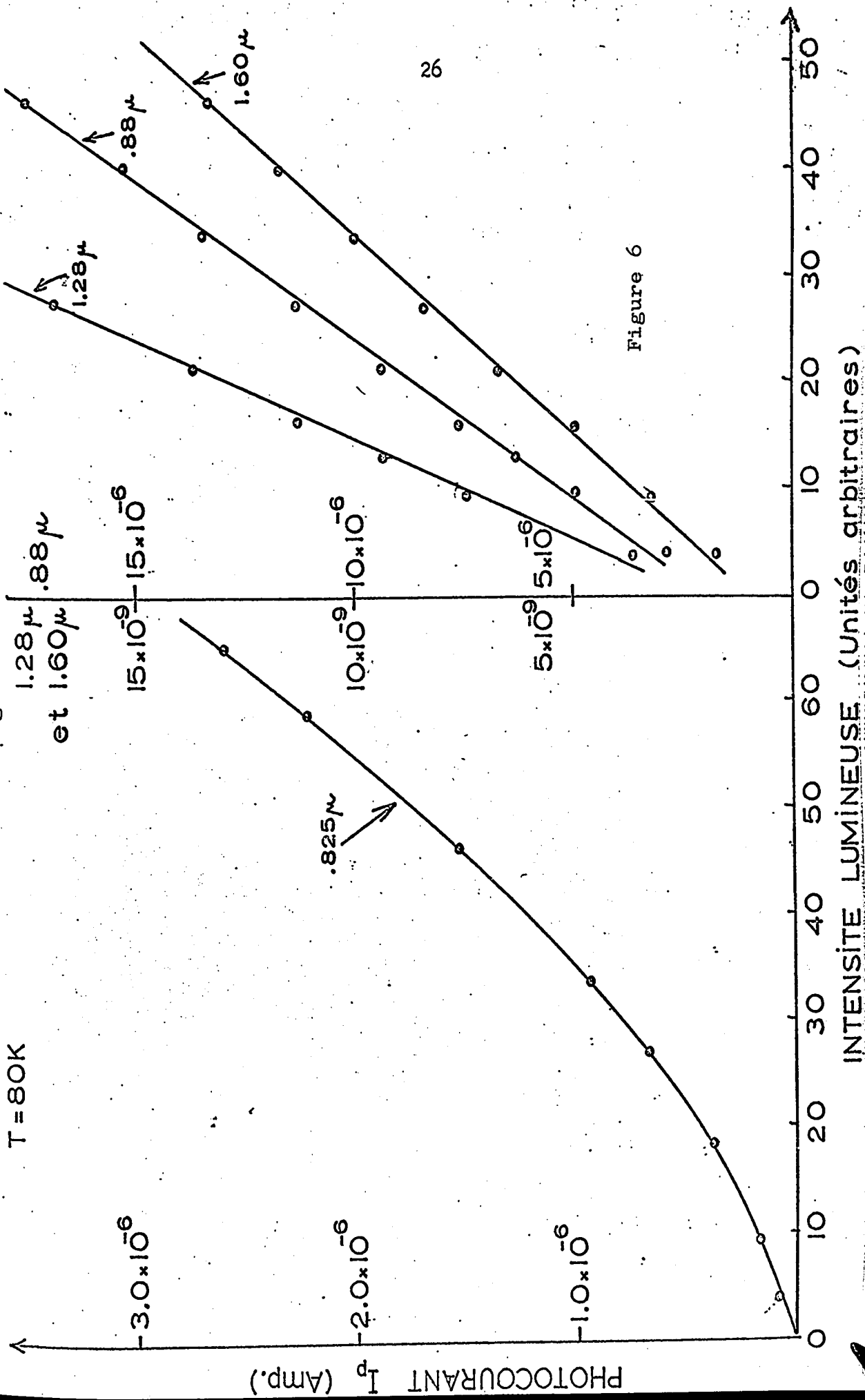


Figure 6

b) Illumination extrinsèque:

Au contraire, la réponse photoconductrice dans le cas de l'illumination à différentes longueurs d'onde extrinsèques (fig 6) est simplement linéaire en fonction de l'intensité lumineuse (13), il n'y a donc pas de sensibilisation du spécimen et la position du niveau de démarcation des trous demeure pratiquement inchangée. Mais dans ce matériau, à $.88\mu$, 1.28μ et 1.60μ , la concentration des trous est très grande — en fait $p > n$ comme on le verra au paragraphe (d) de la section B.2 — si bien qu'on devrait observer une sensibilisation du spécimen en fonction de l'intensité lumineuse dans l'extrinsèque, où le photocourant est du même ordre de grandeur que dans l'intrinsèque. Aucune sensibilisation extrinsèque n'est observée, probablement parce que les photoconductivités extrinsèques et intrinsèques sont de nature très différente (cf section B.3, paragraphe (d)):

-la photoconductivité intrinsèque se fait plutôt en surface avec un très fort coefficient d'absorption (fort taux de génération des porteurs) et une petite durée de vie des porteurs,

-la photoconductivité extrinsèque se fait dans tout le volume de l'échantillon avec un très faible coefficient d'absorption (le taux de génération des porteurs est faible) et une grande durée de vie des porteurs.

Malheureusement nos résultats ne nous permettent pas d'expliquer complètement cette absence de sensibilisation dans l'extrinsèque.

B.2 Photoconductivité transitoire et effet photo-Hall

Cette section traite de l'ensemble des effets de photoconductivité transitoire observés pour toutes les longueurs d'onde extrinsèques. La méthode expérimentale que nous allons exposer ici nous a permis d'effectuer un grand nombre de mesures indépendamment des effets de photomémoire; ceux-ci seront étudiés en particulier aux sections B.3 et B.4.

Nous désignerons par niveaux d'imperfections à la fois les niveaux d'impuretés et les niveaux correspondant aux défauts du réseau.

a) Photoconductivité entre $.75\mu$ et 2.70μ :

Au début de cette étude, nous avons essayé d'établir un spectre de la photoconductivité en fonction de la longueur d'onde selon la procédure habituelle; le résultat de cette sorte d'investigation est exposé sur la figure 7. Suivant le sens et la vitesse du balayage spectral, la forme des spectres change beaucoup, mettant ainsi en évidence l'existence d'effets de photomémoire dans la photoconductivité du spécimen.

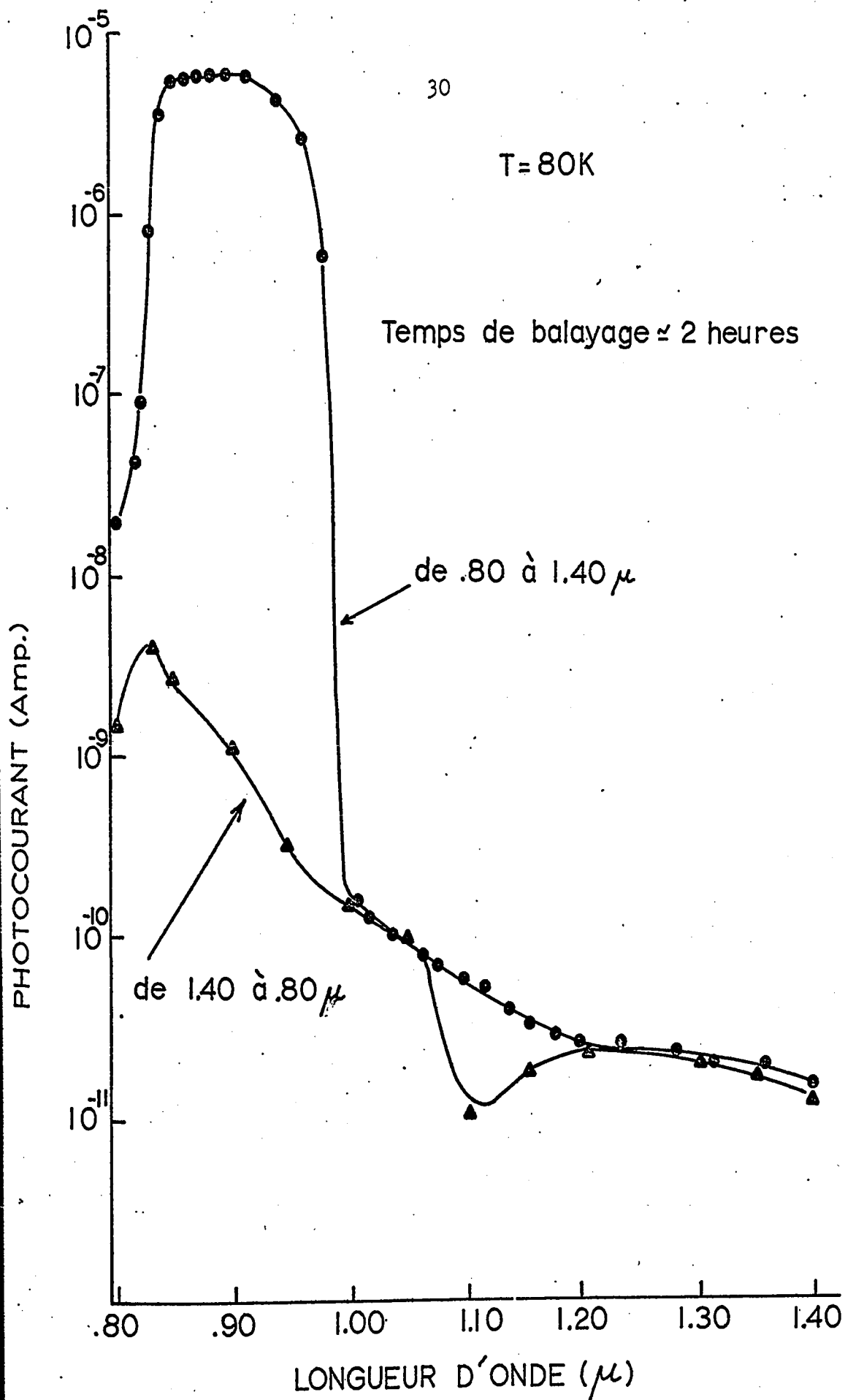


Figure 7 EXEMPLES DE SPECTRES OBTENUS AUX COURTES LONGUEURS D'ONDE PAR BALAYAGE SPECTRAL

Nous avons donc utilisé une autre méthode: nous avons fait des mesures du photocourant (I_p) en fonction du temps (t) à un grand nombre de longueurs d'onde d'intérêt entre $.75\mu$ et 2.70μ . La figure 8 présente les résultats obtenus (couplés avec les résultats des mesures de la mobilité de Hall) pour 4 longueurs d'onde particulières.

Notons qu'il a été nécessaire de ramener l'échantillon à 300K entre chaque mesure, et de le refroidir ensuite à l'obscurité totale pour "effacer" la photomémoire du spécimen (car celle-ci entraîne le quenching du photocourant).

La réunion des courbes $I_p = f(t)$ constitue la figure 9, une sorte de spectre à 3 dimensions sur lequel les effets transitoires apparaissent de façon spectaculaire. Cette méthode d'étude de la photoconductivité en présence d'effets transitoires et d'effets de photomémoire est la seule qui permette d'obtenir des résultats parfaitement reproductibles. Les 3 pics et la vallée qui apparaissent sur la figure 9 suggèrent donc l'existence de 4 niveaux (ou ensemble de niveaux) d'imperfections correspondant aux longueurs d'onde

Figure 8 PHOTOCONDUCTIVITE ET EFFET PHOTO-HALL EN FONCTION DU TEMPS POUR 4 LONGUEURS D'ONDE D'INTERET.

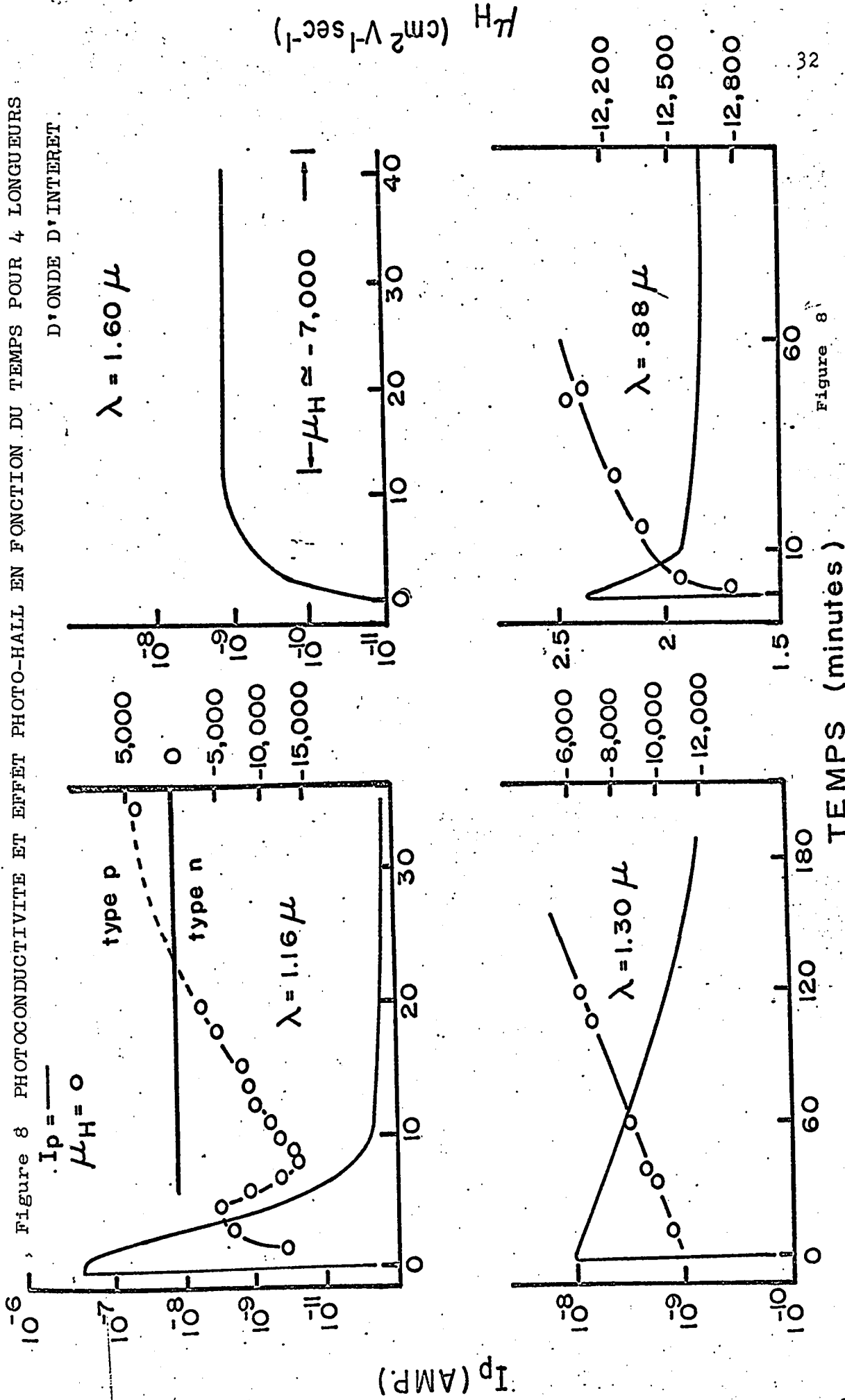
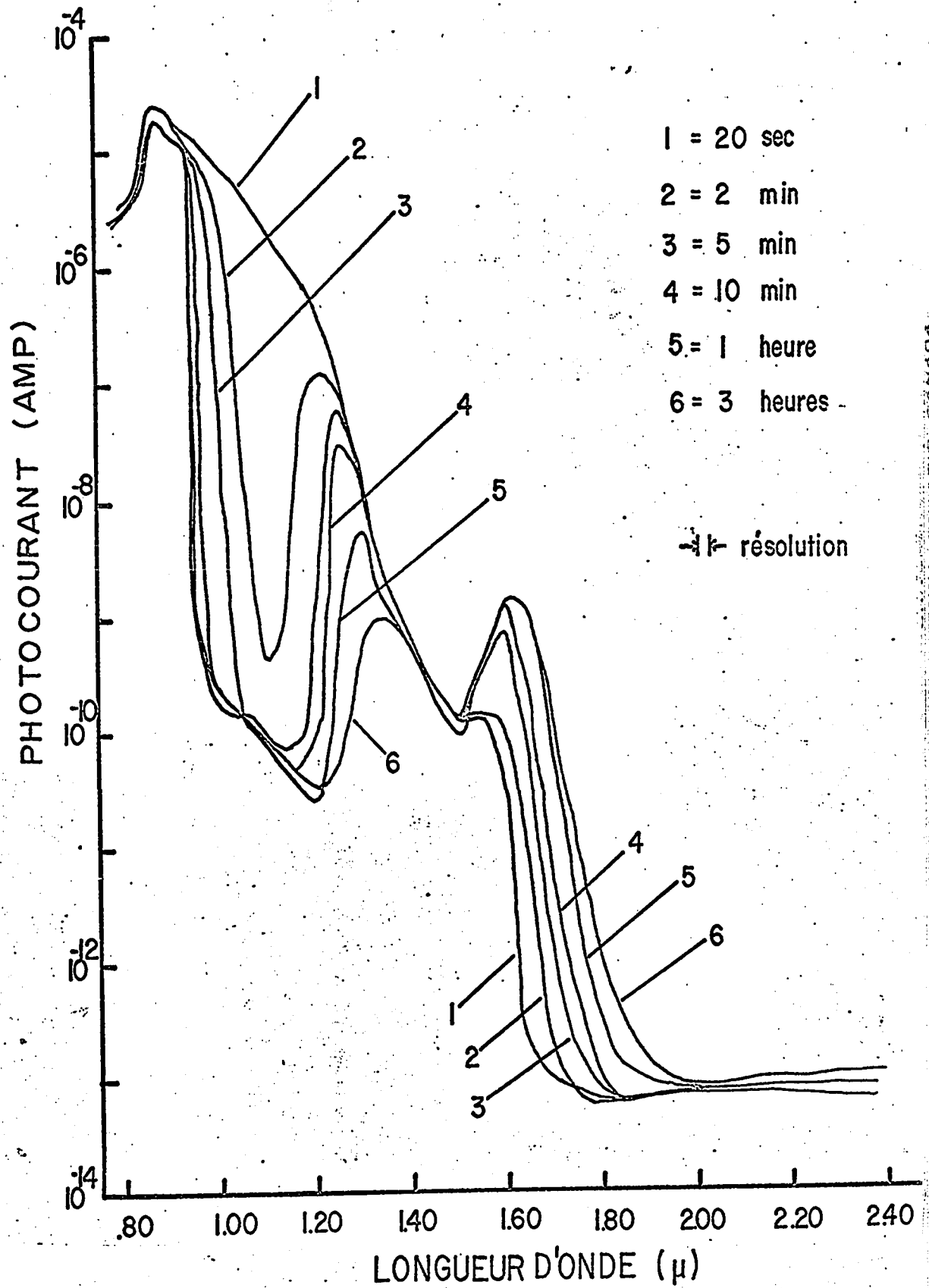


Figure 8

Figure 9

T = 80°K

E = 5 V/cm



suivantes:

- 1- $.88\mu$ et $.92\mu$
- 2- de $.95\mu$ à 1.20μ
- 3- 1.25μ
- 4- 1.60μ

La vallée comprise entre $.95\mu$ et 1.20μ s'approfondit très vite avec une constante de temps beaucoup plus petite que pour les deux pics voisins à $.92\mu$ et 1.25μ . C'est pour cette raison, et ceci apparaîtra clairement à la section B.3, que cette vallée doit être associée à la présence de niveaux d'imperfections particuliers.

b) Photoconductivité entre 2.7 et 8.0μ :

Une étude sommaire (un simple balayage spectral très lent - $200 \text{ \AA}/\text{min}$) de la photoconductivité a été faite entre 8.0μ et 2.7μ . Nous avons pu observer un photocourant très intense, d'environ 10^{-5} A (au band-gap le photocourant est de $3 \cdot 10^{-6} \text{ A}$ avec la même intensité lumineuse) entre 4.8 et 3.2μ comme indiqué sur la figure 10 (courbe 1). A notre connaissance, aucun auteur n'a encore décrit une photoconductivité aussi

forte aux longueurs d'ondes moyennes dans GaAs.

A ces longueurs d'onde, lorsqu'on éclaire le spécimen pour la première fois, après l'avoir refroidi à l'obscurité, la constante de temps de la photoconductivité est relativement grande: quelques minutes, temps nécessaire au spécimen pour devenir photosensible.

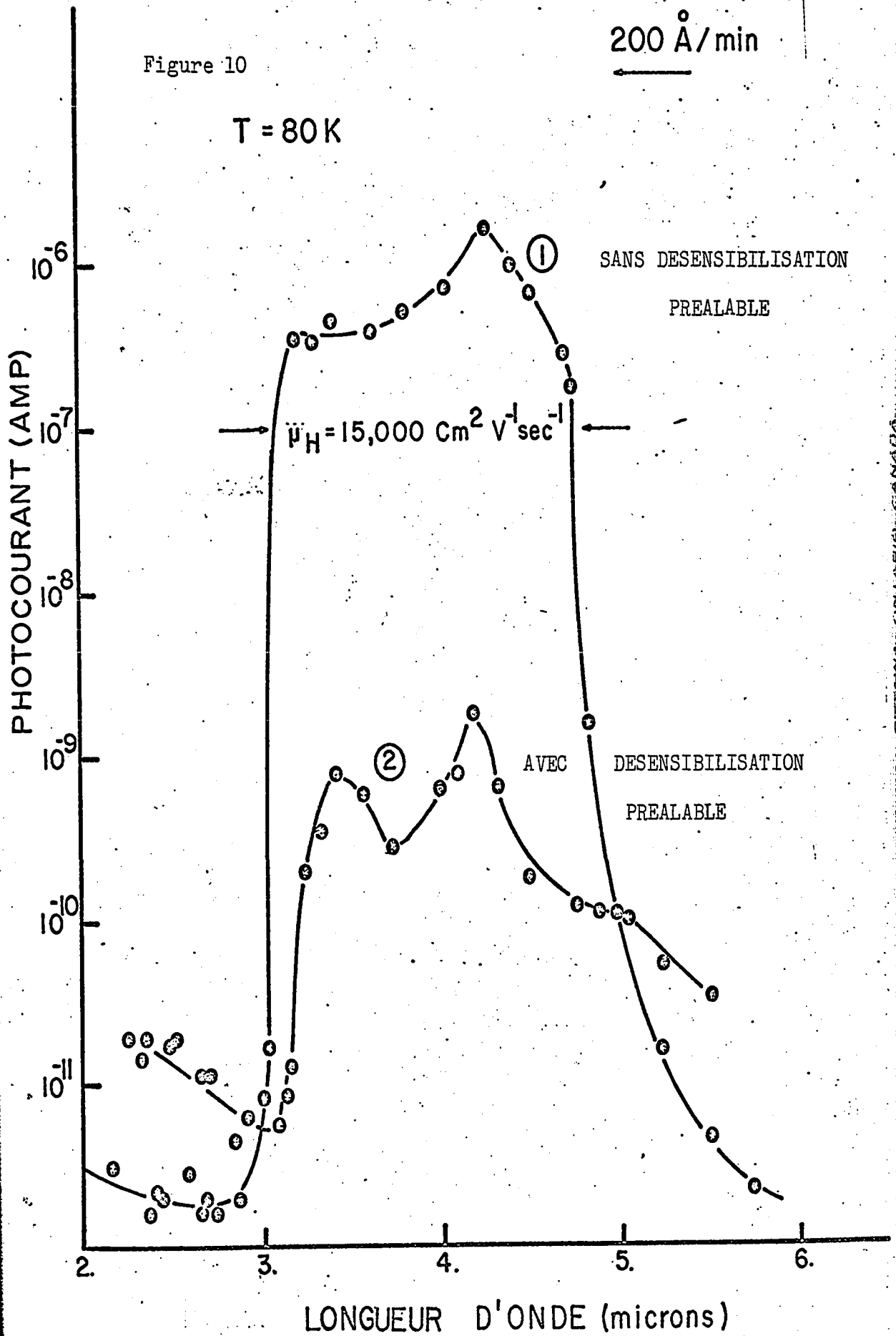
Mais ensuite, même si l'illumination cesse, le spécimen conserve une photosensibilité latente si bien que la constante de temps de la photoconductivité dans le cas d'une deuxième illumination est alors inférieure à 1 seconde. Notons que le courant à l'obscurité est inférieur à 10^{-12} A.

On peut supposer que l'illumination initiale à ces longueurs d'onde modifie l'occupation des centres II, causant ainsi un accroissement "permanent" de la sensibilité du spécimen; mais aucune explication claire de cet effet particulier de photomémoire ne peut être actuellement proposée.

Remarquons qu'un effet semblable a été observé pour l'illumination à 1.60μ (figure 8).

Figure 10

T = 80 K

200 Å/min
←

c) Effet photo-Hall et photoconductivité mixte:

Pour déterminer la position des niveaux d'imperfections par rapport au centre du gap, il ne suffit pas de connaître la position des pics (et de la vallée) qu'on voit sur la figure 9, il faut aussi connaître le signe des porteurs.

Les mesures d'effet photo-Hall faites en même temps que les mesures de photoconductivité ne permettent pas une détermination directe du signe des porteurs: en effet la mobilité de Hall (μ_H) présente des valeurs très diverses en fonction de la longueur d'onde et du temps d'exposition à la lumière, même sans tenir compte des effets de photomémoire. Si nous supposons que les effets de diffusion par les impuretés ionisées sont négligeables (cette supposition s'avérera raisonnable comme nous le verrons par la suite), les mobilités microscopiques des électrons (μ_n) et des trous (μ_p) doivent donc être à peu près constantes en fonction du temps et de la longueur d'onde de l'illumination. Cette remarquable variété des valeurs de μ_H indiquerait alors que la photoconductivité est souvent mixte et que les

concentrations relatives - et absolues - des électrons et des trous varient avec le temps d'exposition, la longueur d'onde et l'histoire du spécimen. Des observations analogues ont été faites sur CdS de haute résistivité par Bube et MacDonald en 1960 (14)

De plus, en considérant les figures 8 et 9 il apparaît clairement, tout au moins pour les longueurs d'onde entre $.84\mu$ et 1.35μ que la diminution de la hauteur des pics de photocourant en fonction du temps est causée par une diminution de la participation électronique à la photoconductivité. Les pics observés dans la photoconductivité transitoire peuvent donc être associés à la conductivité électronique.

Notons que l'importance (changement de type par exemple) et le sens (diminution de μ_H lorsqu'on diminue le nombre des accepteurs compensés, à 1.16μ par exemple) des variations de la mobilité de Hall excluent a priori l'hypothèse de changements importants de μ_H dus à la diffusion par les impuretés ionisées.

d) Analyse à deux bandes:

Pour certaines longueurs d'onde seulement, il a été possible d'évaluer la participation relative -

et absolue - des électrons et des trous à la conductivité totale en appliquant une méthode d'analyse à deux bandes (10) (cf section 2. Chapitre II). Cette méthode, qui nécessite des mesures de la constante de Hall R_H en fonction du champ magnétique à courant constant ne peut être appliquée que lorsque le photocourant a atteint sa valeur d'équilibre. Les résultats obtenus sont représentés sur la table 1. Les mobilités microscopiques trouvées pour les électrons et les trous sont approximativement, d'après la table 1, au gap et à 80K:

$$\mu_n \approx -24,000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

$$\mu_p \approx +4,000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

Pour de l'arseniure de Gallium relativement pur, Oliver (15) a trouvé, au gap et à 77K:

$$\mu_n = -22,000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

— et à 293K:

$$\mu_n = -7,000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

ce qui correspondrait, d'après Ehrenreich (16) à une concentration d'impuretés de $1.25 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Bien qu'Oliver (15) ait mesuré μ_n dans un matériau de basse

TABLE I

λ	I_p	σ_o	σ_n	σ_p	n	p	μ_n	μ_p	μ_H
.825 μ	4.35×10^{-7}	1.20×10^{-5}	1.00×10^{-5}	$.20 \times 10^{-5}$	$.26 \times 10^{10}$	$\sim .2 \times 10^{10}$	-24,000	+4,000	-21,400
.90 μ	5.82×10^{-6}	1.46×10^{-4}	$.91 \times 10^{-4}$	$.55 \times 10^{-4}$	$\sim .3 \times 10^{11}$	$\sim .5 \times 10^{11}$	$\sim 20,000$		-12,000
1.16 μ	2×10^{-11}								+4,000
1.60 μ	4.6×10^{-10}	1.88×10^{-8}	$\sim .7 \times 10^{-8}$	$\sim 1.1 \times 10^{-8}$					-7,000
de 3.2 à 4.2 μ	1.84×10^{-9}	5.04×10^{-8}	$\sim 4 \times 10^{-8}$	$\sim 1 \times 10^{-8}$					-14,200
de 4.5 à 8.0 μ	2.08×10^{-9}								-16,000

RESULTATS OBTENUS PAR LA METHODE D'ANALYSE A DEUX BANDES

Table 1: symboles et unités

I_p = photocourant (Ampères)

σ_o = conductivité totale ($\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

σ_n = conductivité électronique ($\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

σ_p = conductivité des trous ($\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

n et p = concentrations des électrons et des trous (cm^{-3})

μ_n et μ_p = mobilité des électrons et des trous ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}$)

μ_H = mobilité de Hall ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}$)

Note: on définit notre spécimen comme étant

-de type n si $\sigma_n > \sigma_p$, et $\mu_H < 0$

-de type p si $\sigma_n < \sigma_p$, et $\mu_H > 0$

résistivité à l'obscurité. les résultats ci-dessus permettent de conclure que la densité d'impuretés ionisées dans notre matériau est de l'ordre de 10^{16} - 10^{17} cm^{-3} , ce qui indique un degré de pureté remarquable pour un matériau compensé.

Nous verrons (section B.3, paragraphe (c)) que les transferts de population causés par l'illumination font intervenir au plus 10^{13} à 10^{14} porteurs par cm^3 ; nous pouvons donc utiliser l'équation de Bube et MacDonald (17) pour évaluer quel serait la variation de μ_n causée par un tel transfert de population:

$$\Delta\left(\frac{1}{\mu}\right) = 10^4 m_e^{*\frac{1}{2}} T^{\frac{1}{2}} \nu \Delta S \quad (\text{système gaussien})$$

$$\text{et } \Delta S = (10^{-10}/k^2) \text{ cm}^2$$

où m_e^* = masse effective de l'électron dans

GaAs

T = température

ν = changement de la concentration d'impuretés ionisées

ΔS = variation de la section efficace de diffusion causée par l'illumination

k = constante diélectrique statique de GaAs.

Cette équation ne peut être appliquée que si $v \ll N$ où N est la concentration totale d'impuretés ionisées.

En choisissant $m_e^* = .067 m_0$ (18) où m_0 = masse de l'électron libre, et $k = 12.5$ (19), on obtient:

$$\Delta\left(\frac{1}{\mu}\right) = 5.7 \cdot 10^{-22} v$$

pour $\Delta N = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ on trouve $\frac{\Delta\mu_n}{\mu_n} \sim .2\%$; on voit donc que les variations de la mobilité de Hall dues aux transferts de population sont négligeables par rapport aux variations causées par la présence d'un deuxième porteur (trous) ainsi que prévu au paragraphe (c) de cette section.

En considérant à nouveau la table 1, il apparaît que, plus le photocourant est petit, plus la précision sur les résultats se détériore parce que les mesures du voltage de Hall sont de plus en plus difficiles à faire; c'est pour cette raison que la table 1 n'a pu être complétée et qu'aucune mesure de μ_H n'a pu être faite à l'obscurité à 80K.

D'après les valeurs de μ_H , μ_n et μ_p reportées sur la table 1 et la figure 8 pour les diverses longueurs d'ondes étudiées entre .90 et 1.60 μ , on voit que $p > n$ bien que σ_n soit plus grand que σ_p ; ceci a d'ailleurs

déjà été observé par H.M. Brown et al (20) dans le même matériau à température ambiante.

Cette photoconductivité extrinsèque fortement mixte ne peut être expliquée qu'en supposant qu'à chaque longueur d'onde correspondent deux transitions simultanées (comme indiqué sur la figure 11):

-transitions de type 1 produisant des électrons dans la bande de conduction

-transitions de type 2 produisant des trous dans la bande de valence.

L'importance relative de ces deux sortes de transitions varie évidemment avec le temps causant ainsi une variation correspondante de la mobilité de Hall et du photocourant.

En ce qui concerne les longueurs d'onde moyennes, nous avons obtenu comme valeurs de μ_H pour chacune des deux bandes passantes (cf Chapitre III.2):

$$\text{de } 3.2\mu \text{ à } 4.2\mu; \mu_H \approx 14,200 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

$$\text{de } 4.5\mu \text{ à } 8\mu; \mu_H \approx 16,000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

Ce qui indique dans les deux cas que $\sigma_n \gg \sigma_p$ bien qu'une certaine partie de la conduction soit encore due aux trous.

TABLE 2

Longueur d'onde	Niveau correspondant aux transitions 1	Niveau correspondant aux transitions 2
.88 μ	.09eV	?
.92 μ	.15eV	
de .95 μ à 1.20 μ	de .20 à .45eV	approx. 1.10eV à 1.25eV
1.25 μ	.50eV	?
1.60 μ	.76eV	approx. .73eV
de 3.1 μ à 4.8 μ	1.10 eV à 1.25 eV	

Toutes énergies mesurées à partir de la bande de valence.

NOMENCLATURE DES NIVEAUX D'IMPERFECTIONS

e) Niveaux d'imperfections:

Les pics, ainsi que la vallée, observés sur les figures 8 et 9 ont permis de déterminer la position approximative de quelques niveaux d'imperfections dans la bande interdite. Un schéma de la distribution de ces niveaux est représenté sur la figure 11, et la table 2 donne une nomenclature de la position de ces niveaux et des transitions possibles correspondantes.

Remarquons que les niveaux entre .20 et .50eV et les niveaux aux environs de 1.10 - 1.25eV sont à peu près symétriques par rapport au centre du gap.

Tous nos résultats sont en assez bon accord avec la nomenclature des niveaux d'imperfections dans GaAs établie par Blanc et al (21). Il semble que le niveau à .50 eV à partir de la bande de valence soit du, soit aux défauts du réseau, soit au chrome. La distribution de niveaux entre .20 eV et .45 eV serait en fait composée de 3 niveaux différents: .22 eV, .34 eV et .45 eV. Les niveaux à .15 eV et .45 eV sont souvent associés au cuivre et celui à .76 eV est certainement du à l'oxygène.

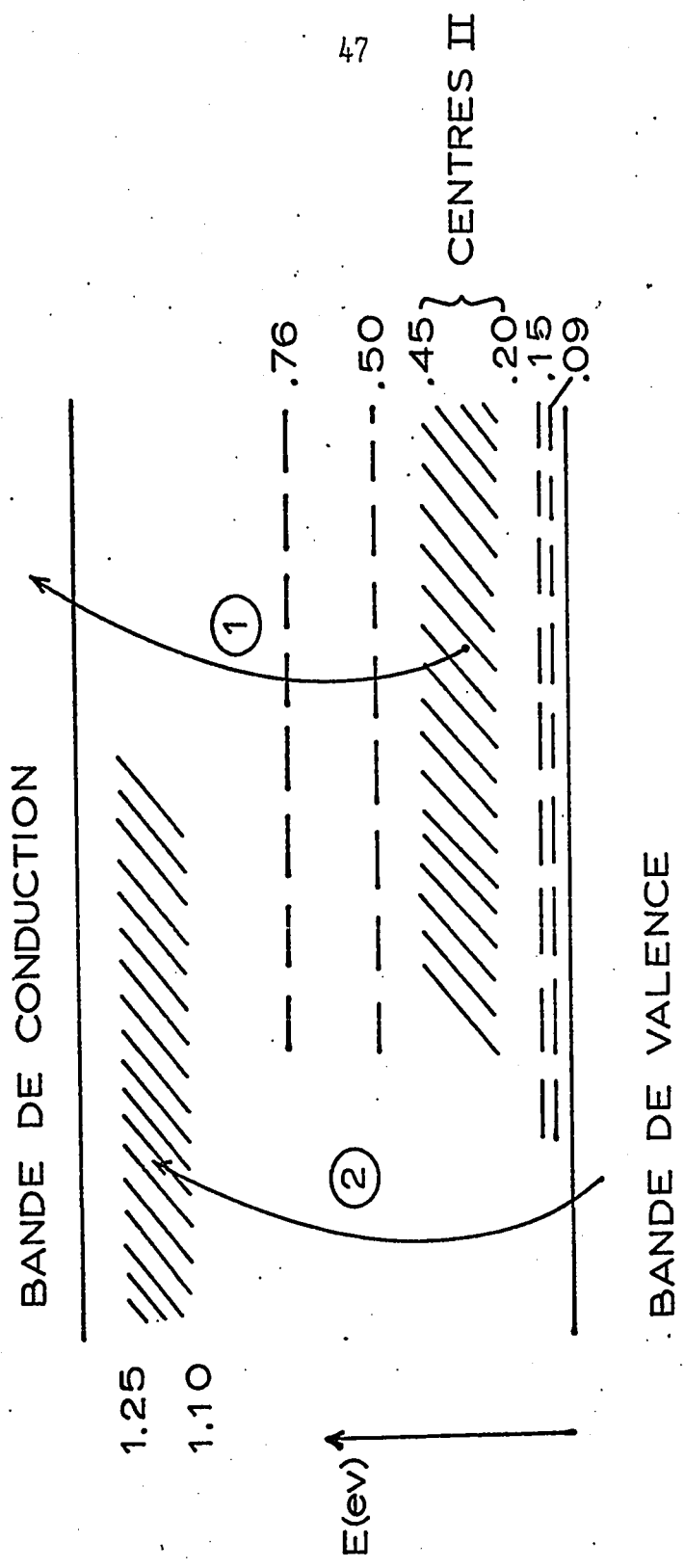


Figure 11 SCHEMA DES NIVEAUX D'IMPERFECTIONS

B.3 Photoconductivité entre .95 μ et 1.20 μ et quenching

La photoconductivité à ces longueurs d'onde, déjà mentionnée au paragraphe 2, mérite d'être étudiée à part en raison du nombre d'effets particulièrement intéressants qui y sont associés (photomémoire, atténuation optique, changement de type du spécimen et quenching des oscillations).

a) Photoconductivité entre .95 μ et 1.20 μ :

Comme on le voit sur les figures 8 et 9, la photoconductivité entre .95 μ et 1.20 μ (λ_a) a un comportement particulier; par exemple, pour $\lambda_a = 1.16\mu$ la courbe de photoconductivité en fonction du temps présentée sur la figure 8 montre un pic initial rapide suivi d'une décroissance très importante du photocourant (un facteur de 10^5) puis un pseudo-équilibre s'établit. L'étude de μ_H représentée sur cette même figure indique que le spécimen passe du type n, au début de l'illumination, au type p dans le régime de quasi-équilibre.

Ceci peut s'expliquer, d'abord en supposant l'existence de transitions simultanées (de type 1 et

2 comme indiqué sur la figure 11), ensuite en supposant que les niveaux de .20 eV à .45 eV à partir de la bande de valence sont des accepteurs au moins partiellement compensés (ce qui est tout à fait en accord avec les résultats obtenus à température ambiante), donc initialement chargés électroniquement; dans ces conditions, l'illumination à $.95\mu - 1.20\mu$ excite les électrons de ces niveaux à la bande de conduction et ces électrons se recombinent avec les trous de la bande de valence (provenant des transitions 2) par l'intermédiaire des centres de recombinaison I, selon un processus analogue à celui décrit par Arkad'eva et al (22) dans le cas de CdS. Lorsque ce processus est terminé, la conduction est de type p car les transitions 2 continuent à l'équilibre, les niveaux entre .20 eV et .45 eV sont alors vidés de leurs électrons. Notons que ce photocourant de type p à l'équilibre est très petit car la durée de vie des trous se trouve elle aussi fortement diminuée (bien qu'elle le soit moins que celle des électrons: cf paragraphe (c) de cette même section).

b) Atténuation optique de la photoconductivité:

Les longueurs d'onde λ_a sont aussi la cause des effets de quenching et de photomémoire. En effet, après illumination du spécimen avec une longueur d'onde λ_a , la photoconductivité à toutes les longueurs d'onde se trouve ensuite réduite de façon très importante (jusqu'à un facteur de 10^3 ; voir les courbes 2 sur les figures 10 et 12)

Le degré d'atténuation est fonction du temps d'illumination préalable à λ_a ; l'atténuation sera maximale si on attend que le photocourant correspondant à λ_a atteigne sa valeur de quasi-équilibre.

Tout ceci montre qu'après illumination aux longueurs d'onde λ_a , le spécimen se trouve désensibilisé. Il le restera s'il est conservé à l'obscurité, à 80K. D'autre part, un spécimen exposé à la lumière du jour, qui contient des radiations de longueurs d'onde $.95\mu - 1.20\mu$, peut perdre une grande partie de sa sensibilité en quelques minutes.

L'étude de μ_H indique que la photoconductivité atténuée tend toujours à être de type p ($\mu_H > 0$) à toutes les longueurs d'onde (par exemple μ_H pour $.825\mu$).

Figure 12 EXEMPLE D'EFFET DE PHOTOMEMOIRE: ATTENUATION DU PHOTOCOURANT A 1.30 μ

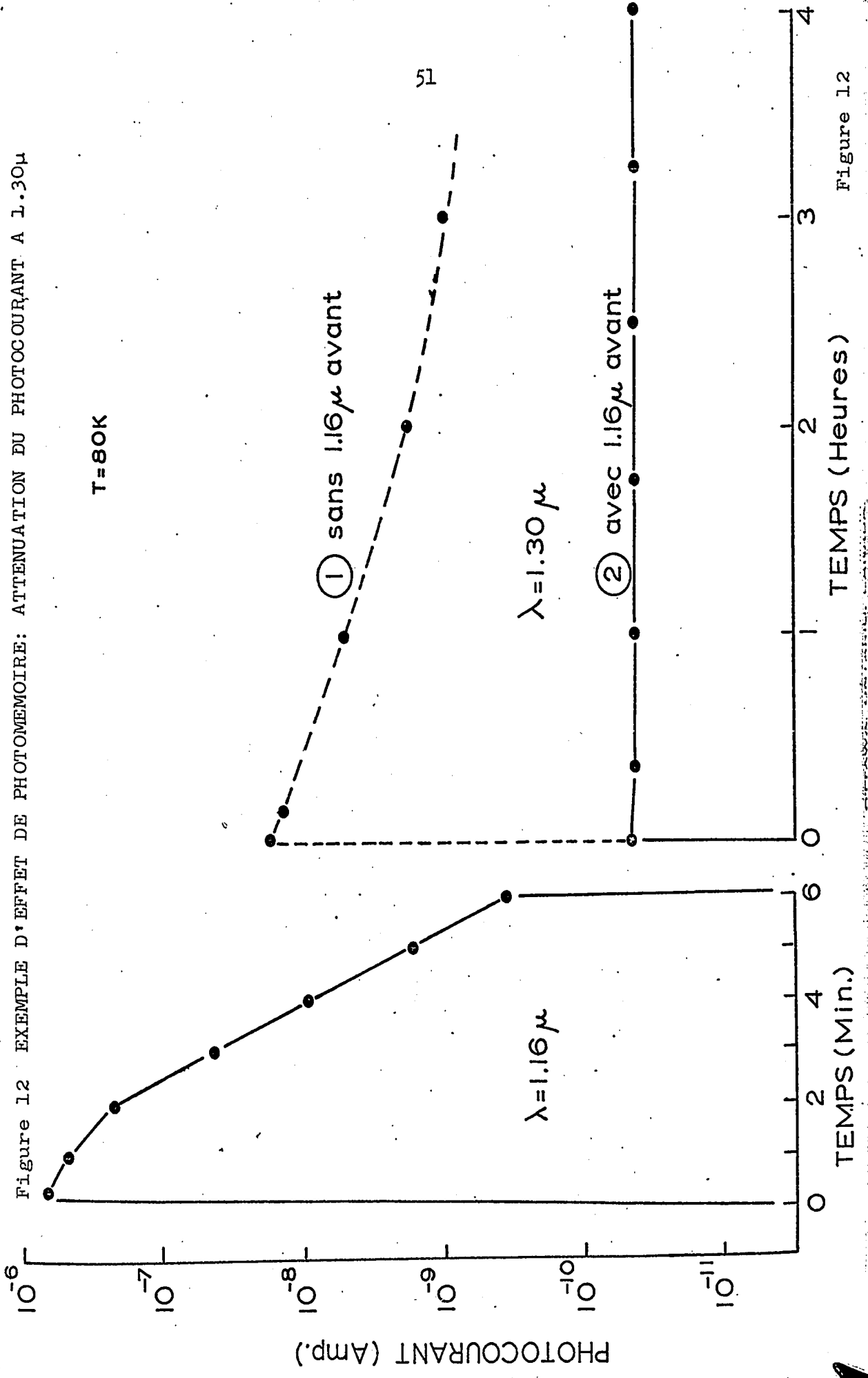


Figure 12

Figure 13 EXEMPLE D'EFFET DE QUENCHING: .825 μ (PRIMAIRE INTRINSEQUE) ET 1.16 μ SIMULTANEMENT

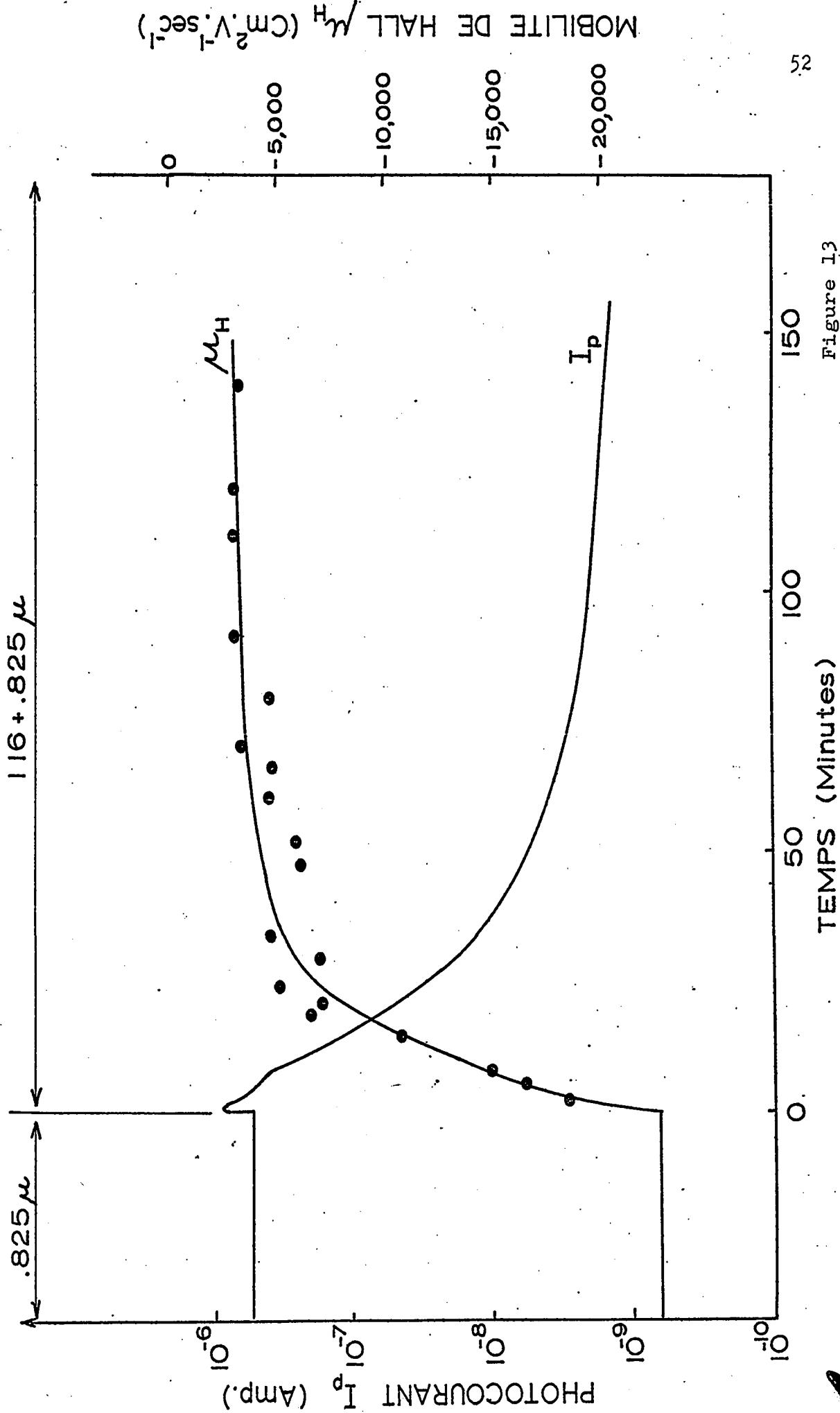


Figure 13

MOBILITE DE HALL M_H ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}$)

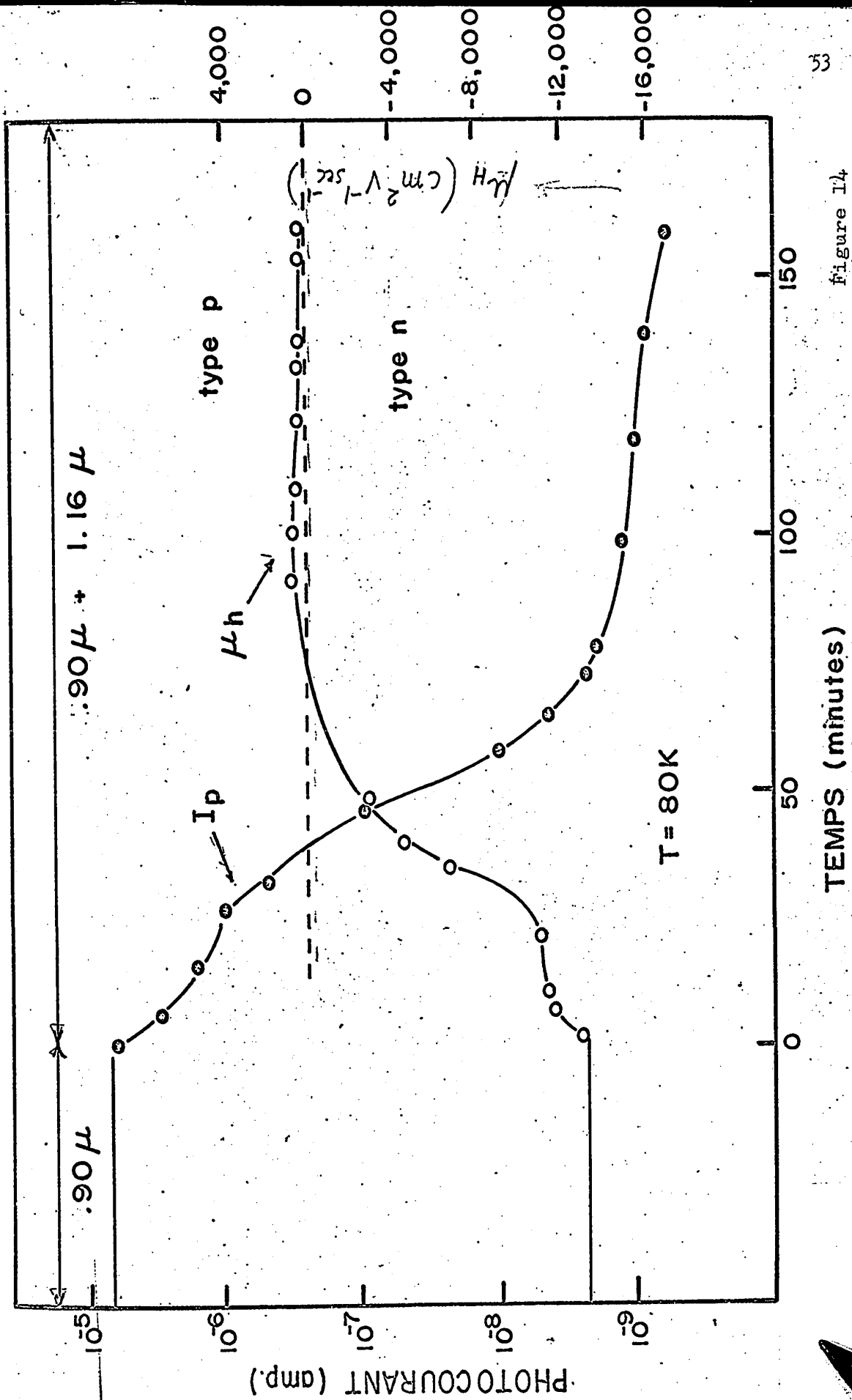


Figure 14

et $.90\mu$: figures 13 et 14).

Les figures 13 et 14 montrent des effets de quenching obtenus en illuminant le spécimen simultanément avec la radiation primaire et la radiation atténuante selon la méthode déjà utilisée par Bube (5).

Ces résultats, ainsi que ceux déjà exposés au paragraphe (a) de cette section permettent de conclure que la sensibilité du spécimen dépend directement de l'occupation électronique des niveaux entre $.20$ eV et $.45$ eV à partir de la bande de valence, ces niveaux sont donc les centres sensibilisateurs II. Le mécanisme de quenching peut alors être expliqué de la façon suivante: si une illumination à une longueur d'onde λ_a vide les centres II de leurs électrons, leur section de capture pour les trous se trouve diminuée d'un facteur important (il n'y a plus d'attraction coulombienne); la recombinaison se fait alors principalement par l'intermédiaire des centres I rapides si bien que la durée de vie des porteurs, surtout celle des électrons comme le montrent les mesures de μ_H , devient très petite.

Il est très difficile de déterminer la position des centres I et jusqu'à présent aucun résultat expérimental ne nous a permis de les identifier.

c) Photoconductivité à 1.16μ ; modèle semi-quantitatif:

A l'aide du modèle développé ci-dessous, il a été possible d'évaluer la concentration des électrons occupant les niveaux II lorsque le matériau est sensibilisé, ainsi que la section de capture des centres II pour les photons. De ces deux résultats nous avons pu déduire une valeur du coefficient d'absorption extrinsèque à 1.16μ au début de l'illumination.

Dans cette section, nous ferons complètement abstraction des trous et nous considérerons seulement la composante électronique de la photoconductivité; mais nous ne devons pas oublier que les trous, présents en même temps que les électrons (cf paragraphe (a) de cette section), permettent à la recombinaison de s'effectuer par l'intermédiaire des centres I pendant et après la désensibilisation. Si des trous n'étaient pas présents, il est probable qu'aucune atténuation ne pourrait être observée dans l'extrinsèque.

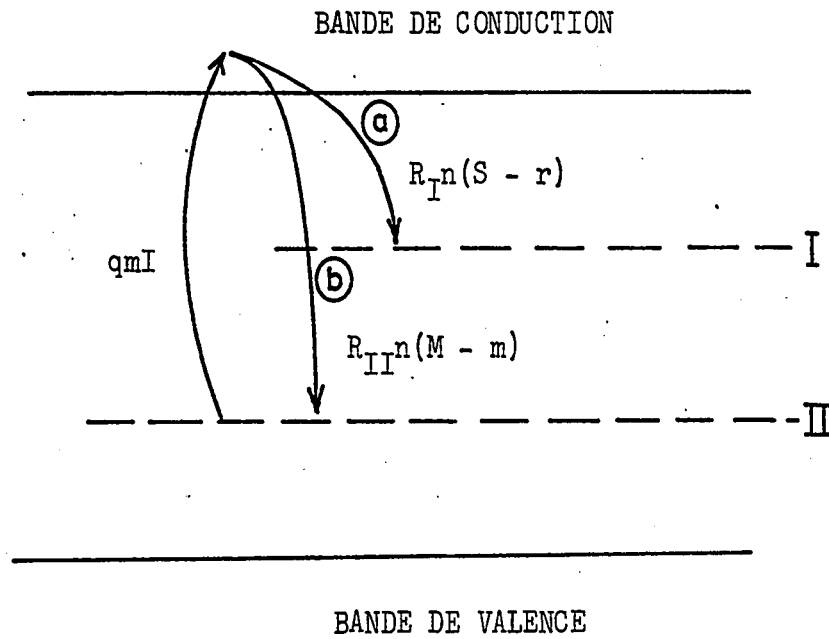


Figure 15 SCHEMA MONTRANT LES MECANISMES DE
RECOMBINAISON POUR 1.16μ

Les concentrations d'électrons, m et n ,
aux niveaux II et dans la bande de conduction respec-
tivement, sont données d'après Arkad'eva et al (22),
par les équations suivantes:

$$\frac{dn}{dt} = qmI - R_I n(S - r) - R_{II} n(M - m) \quad (4-1)$$

$$\frac{dm}{dt} = -qmI + R_{II} n(M - m) \quad (4-2)$$

en négligeant toute possibilité de transitions thermi-
ques ($T = 80K$), avec:

I = intensité lumineuse (photons $\text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$)

q = section de capture des centres II
pour les photons (cm^2)

M = concentration des niveaux II (cm^{-3})

S = concentration des niveaux I (cm^{-3})

r = population électronique des niveaux I
(cm^{-3})

m_0 = population électronique initiale des
niveaux II (cm^{-3})

R_I et R_{II} = coefficients de recombinaison aux ni-
veaux I et II respectivement ($\text{cm}^3 \text{sec}^{-1}$)

Les transitions possibles sont indiquées sur la figure 15: la section de capture des niveaux II pour les électrons étant beaucoup plus petite que celle des niveaux I ($R_{II} \ll R_I$), les transitions a vont prédominer au début du processus, c'est à ce moment qu'on peut observer un pic de la photoconductivité suivi d'une décroissance assez rapide en fonction du temps; les équations (4-1) et (4-2) deviennent:

$$\frac{dn}{dt} = qmI - R_I n (S - r) \quad (4-3)$$

$$\frac{dm}{dt} = -qmI \quad (4-4)$$

A la fin du processus les équations (4-3) et (4-4) ne seront plus valides car le terme $(M - m)$ devient grand par rapport à $(S - r)$ si bien que le terme $R_{II} n(M - m)$ ne peut plus être négligé. A la limite, lorsque t est grand, les transitions b prédominent et le régime de quasi-équilibre s'établit.

$$\text{Posons } \theta = \frac{1}{R_I (S - r)} \quad (4-5)$$

et supposons que $(S - r)$, le nombre de trous aux niveaux I reste à peu près constant au début du processus

(hypothèse très facilement justifiable car dans ce matériau le nombre des porteurs est beaucoup plus petit que le nombre de centres de recombinaison disponibles); le système d'équations peut se réduire à une seule équation:

$$\frac{dn}{dt} = qm_o I e^{-qIt} - \frac{n}{\theta} \quad (4-6)$$

dont la solution est:

$$n = \frac{qm_o I}{\frac{1}{\theta} - qI} \left(e^{-qIt} - e^{-t/\theta} \right) \quad (4-7)$$

A partir des courbes du photocourant et de la mobilité de Hall en fonction du temps à 1.16μ , nous avons pu construire une courbe approximative de la concentration électronique en fonction du temps (fig 16).

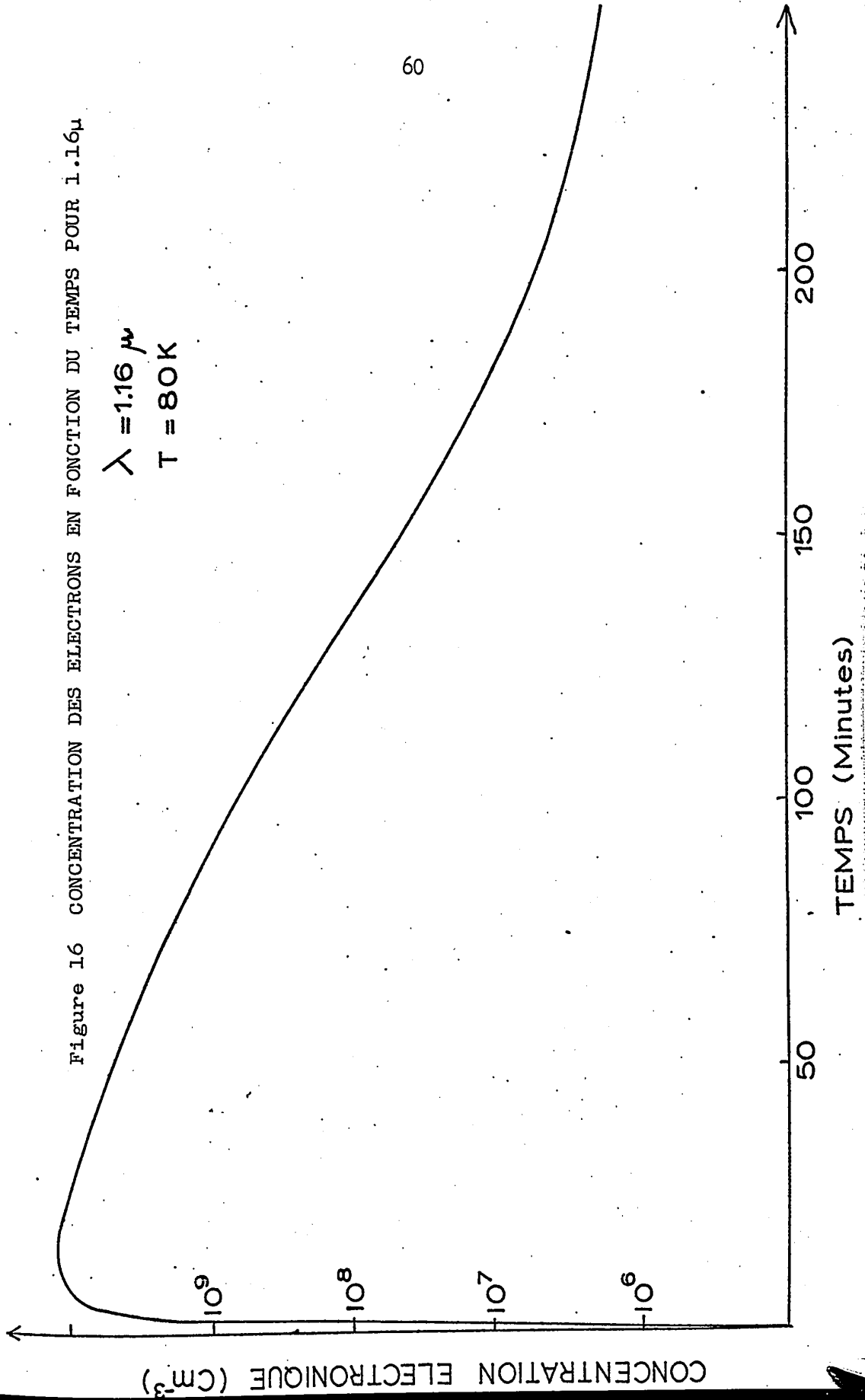
Sachant que cette courbe doit être une représentation de l'équation (4-7), une approximation graphique a permis de trouver $\frac{qm_o I}{\frac{1}{\theta} - qI}$, qI et θ .

On a: $qI = 6.50 \cdot 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$

$$\frac{1}{\theta} = 2.13 \text{ sec}^{-1}$$

Figure 16 CONCENTRATION DES ELECTRONS EN FONCTION DU TEMPS POUR 1.16μ

$\lambda = 1.16 \mu$
 $T = 80 K$



$$\frac{q m_0 I}{1 - qI} \approx 2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$$

Connaissant $I \approx 6 \cdot 10^{15}$ photons/cm²/sec

on trouve $q \approx 1.1 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$

et $m_0 \approx 10^{13} \text{ cm}^{-3}$

Il est intéressant de comparer ces deux valeurs avec celles déjà obtenues par Arkad'eva et al dans CdS (22):

$$q \approx 10^{-15} \text{ cm}^2$$

$$m_0 \approx 10^{12} \text{ cm}^{-3}$$

On voit aussi que les niveaux II ne sont probablement pas totalement occupés par des électrons car il est difficile d'obtenir une concentration d'impuretés inférieure à 10^{14} cm^{-3} dans cette sorte de matériau.

A partir de ces résultats, une tentative a été faite pour évaluer le coefficient d'absorption extrinsèque α_{e0} et la durée de vie des électrons τ_{ne} au début du processus de photoconductivité transitoire à $\lambda = 1.16\mu$, c'est à dire lorsque la population des niveaux II est encore à peu près égale à leur population initiale ($m = m_0$); cette condition est encore satisfaite au sommet de la courbe de la figure 16.

d) Coefficient d'absorption extrinsèque
et durée de vie:

Il est possible de définir un coefficient
d'absorption extrinsèque α_e (22); en effet, le taux
de génération des porteurs est donné par:

$$\beta\alpha_i I \text{ dans l'intrinsèque}$$

$$qmI \text{ dans l'extrinsèque}$$

où β est le rendement quantique et α_i le coefficient
d'absorption intrinsèque. Par analogie on peut définir
 α_e comme étant:

$$\alpha_e = qm \quad (4-8)$$

en supposant un rendement quantique égal à l'unité;
 m étant une fonction du temps ($m = m_0 e^{-qIt}$), α_e est
aussi une fonction du temps:

$$\alpha_e \sim \alpha_{e0} e^{-qIt} \quad (4-9)$$

C'est à dire que α_e diminue au fur et à
mesure que les niveaux II se vident.

Au début du processus (à $t = 0$):

$$\alpha_{e0} = qm_0 \quad (4-10)$$

$$\alpha_{e0} = 1.1 \cdot 10^{-17} \times 10^{13} \approx 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

Ce résultat explique pourquoi toutes les tentatives
de mesure directe du coefficient d'absorption extrinsèque

faites dans nos laboratoires furent sans succès (d'après nos mesures nous pouvons seulement affirmer que $\alpha_e < 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Durée de vie:

Comme nous l'avons vu à la section B.1 (b) de ce chapitre, l'absorption extrinsèque se fait en volume tandis que l'absorption intrinsèque se fait seulement à la surface de l'échantillon. Pour estimer la conductivité effective intrinsèque, il faut connaître la distance de diffusion des porteurs (les électrons dans ce cas) dans ce matériau.

Par définition:

$$L_n = \sqrt{D_n \tau_{ni}}$$

où D_n = constante de diffusion

τ_{ni} = durée de vie des porteurs libres

En utilisant la relation d'Einstein, on obtient:

$$L_n = \sqrt{\frac{\mu_n k_T}{e} \tau_{ni}}$$

avec h = constante de Boltzmann

T = Température

e = charge de l'électron

H. Milner-Brown (6) a déterminé τ_{ni} dans ce matériau pour $\lambda = .825\mu$ à 90K pour les électrons:

$$\tau_{ni} = 3.8 \cdot 10^{-7} \text{ sec}$$

avec cette valeur, on trouve $L \approx 140\mu$; bien que l'absorption intrinsèque se fasse en surface, on voit qu'environ un tiers à un quart du volume de l'échantillon (dont l'épaisseur est .63 mm) participe à la conduction. La conductivité intrinsèque mesurée expérimentalement σ'_{ni} n'est donc que 3 à 4 fois plus petite que la conductivité effective σ_{ni} .

Maintenant, nous pouvons tenter d'estimer la durée de vie extrinsèque des électrons libres à partir de la valeur du coefficient d'absorption extrinsèque que nous avons calculée. On sait que les conductivités intrinsèques et extrinsèques électroniques effectives s'écrivent:

$$\begin{aligned} \sigma_{ni} &= \beta \alpha_i^I \mu_n \tau_{ni} \\ \sigma_{ne} &= q m_o^I \mu_n \tau_{ne} \end{aligned} \quad (4-12)$$

où I = intensité lumineuse (supposée constante)

τ_{ni} et τ_{ne} = durée de vie des électrons libres, intrinsèque et extrinsèque respectivement.

A partir des équations (4-12) on obtient:

$$\frac{\tau_{ne}}{\tau_{ni}} = \frac{\sigma_{ne}}{\sigma_{ni}} \times \frac{\alpha_i}{\alpha_{eo}} \quad (4-13)$$

En prenant: $\alpha_i = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (23)

$$\alpha_{eo} = 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$\sigma_{ni} = 3 \sigma'_{ni} = 6 \cdot 10^{-5} \Omega \times \text{cm}$$

$$\sigma_{ne} = 6 \cdot 10^{-7} \Omega \times \text{cm}$$

$$\frac{\tau_{ne}}{\tau_{ni}} \approx 10^6$$

Avec $\tau_{ni} = 3.8 \cdot 10^{-7} \text{ sec}$ (6), $\tau_{ne} \approx .4 \text{ sec}$! au début du processus cinétique qu'on observe à $\lambda = 1.16\mu$.

Cette valeur de τ_{ne} paraît très élevée et il est possible que la valeur du coefficient d'absorption extrinsèque que nous avons calculée soit exagérément petite. Il est malheureusement pratiquement impossible d'opérer une mesure directe du coefficient d'absorption extrinsèque dans ce matériau; les tentatives de mesures faites dans nos laboratoires nous permettent seulement

d'affirmer que

$$\alpha_{eo} < 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

ce qui indique que τ_{ne} est certainement supérieur à 10^{-3} sec.

Finalement:

D'après notre modèle semi-quantitatif: $\tau_{ne} \sim 10^{-1}$ sec

D'après les tentatives de mesure directe: $\tau_{ne} > 10^{-3}$ sec

A notre connaissance aucune mesure directe n'a été faite à ce jour de la durée de vie extrinsèque des porteurs dans GaAs de haute résistivité.

B.4 Croissance lente du photocourant

a) Résultats:

Après illumination avec une longueur d'onde atténuante, le photocourant correspondant à une illumination primaire (intrinsèque ou extrinsèque) subséquente, est réduit d'un facteur 10^3 à 10^4 , mais cette atténuation n'est pas permanente et sous l'influence de l'illumination primaire le spécimen peut retrouver lentement sa sensibilité initiale; ce phénomène est illustré sur les figures 17 et 18.

La figure 17 représente un cycle d'illumination typique de la photoconductivité dans ce matériau: 1.16μ (radiation atténuante) \rightarrow $.825\mu$ (radiation primaire intrinsèque: courbe 2) \rightarrow 1.16μ . La photoconductivité est de type p ($\mu_H \approx +3000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$) au début de l'illumination primaire intrinsèque. Ensuite le photocourant croît lentement et, comme l'indique la variation de μ_H , les électrons participent de plus en plus activement à la photoconductivité. Le spécimen retrouve sa sensibilité après une exposition de plusieurs heures à l'illumination primaire.

La figure 18 représente un cycle tout à fait analogue à celui de la figure 17, mais cette fois pour une radiation primaire extrinsèque ($.90\mu$). Sur ces figures, les courbes 1 sont données comme références et représentent la photoconductivité primaire sans atténuation préalable.

Des résultats assez semblables aux nôtres ont été obtenus par Bube (24) avec CdSe à température ambiante et, semble-t-il, dans le cas d'une photoconductivité unipolaire. Connaissant μ_n et μ_H , nous avons pu construire à partir des courbes 2 de la figure 17 une courbe représentant la concentration des électrons en fonction du temps pour $\lambda = .825\mu$ (voir figure 19) qui a bien la même allure que celle obtenue par Bube pour CdSe.

Comme l'ont montré Boër et Vogel (25) puis Bube (26), il est possible, en général, à partir des courbes de croissance lente du photocourant, de déterminer certains paramètres du spécimen (section de capture et concentration des centres), mais nos résultats expérimentaux sont trop complexes et trop imprécis pour qu'on puisse obtenir des résultats vraiment

significatifs. Nous ne pouvons présenter qu'une discussion qualitative des résultats.

b) Discussion:

Le phénomène de croissance lente du photocourant est étroitement relié à l'effet de quenching, et peut être expliqué qualitativement de façon très simple à l'aide du modèle habituel à deux niveaux représenté sur la figure 20. Le diagramme de la figure 20 décrit un cas intrinsèque, mais l'explication que nous allons présentée ici s'applique aussi bien au cas extrinsèque car, dans les deux cas, la participation des trous à la conduction totale est très importante et les mécanismes de recombinaison et de quenching sont identiques (cf section B.3)

Au départ, le spécimen a été désensibilisé par la radiation atténuante (1.16μ), les niveaux II sont donc vidés de leurs électrons; ensuite le photocourant primaire, d'abord atténué car la recombinaison se fait principalement par l'intermédiaire des centres I (transitions a pour les électrons sur la figure 20), croît progressivement au fur et à mesure que les niveaux

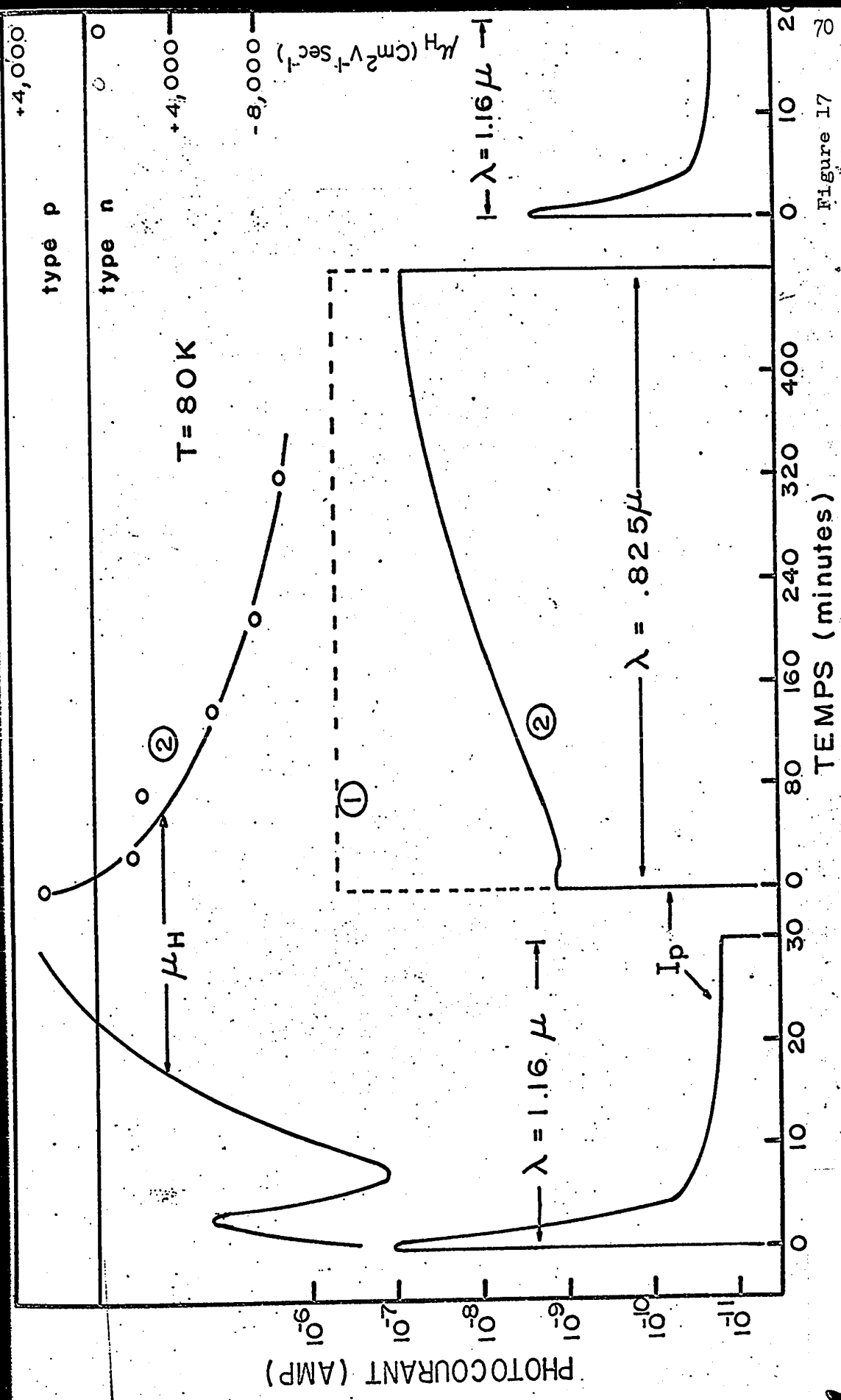


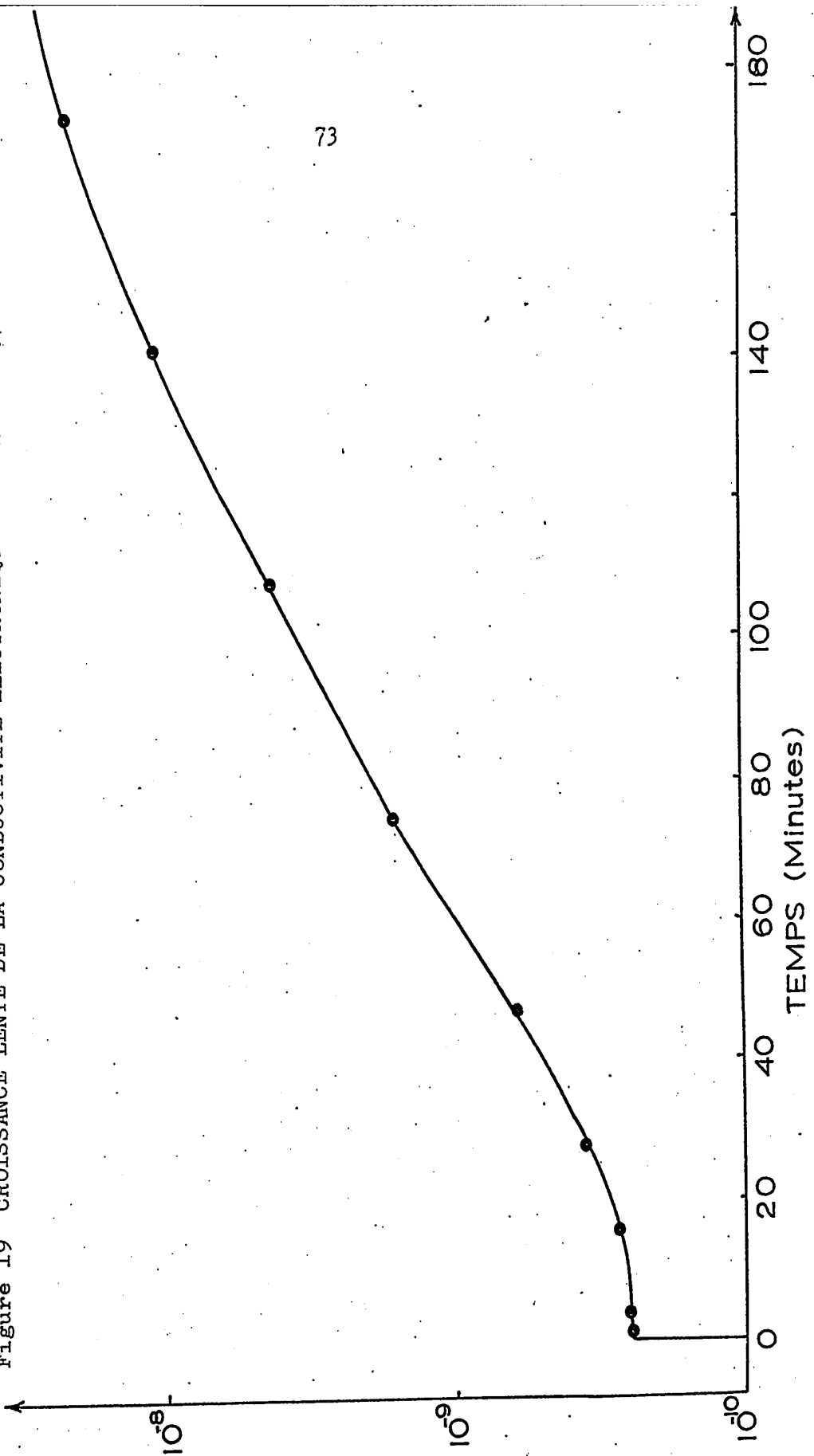
Figure 17

II capturent des électrons de la bande de conduction (transitions b). Le spécimen retrouve sa sensibilité en fonction de l'occupation des niveaux II. De fait le pic de la photoconductivité à 1.16μ réapparaît comme on le voit sur les figures 17 et 18, ce qui indique effectivement que les centres II sont à nouveau partiellement remplis d'électrons.

Le spécimen ne retrouve sa sensibilité que lorsque les niveaux II ont une occupation électronique suffisante pour jouer leur rôle de centres sensibilisateurs; mais la population électronique des niveaux II ne peut croître que très lentement car la section de capture des centres II est beaucoup plus petite que celle des centres I, en accord avec notre hypothèse initiale (cf Chapitre II).

CONDUCTIVITE ELECTRONIQUE ($\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

Figure 19 CROISSANCE LENTE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRONIQUE POUR $\lambda = .825\mu$ (INTRINSEQUE)



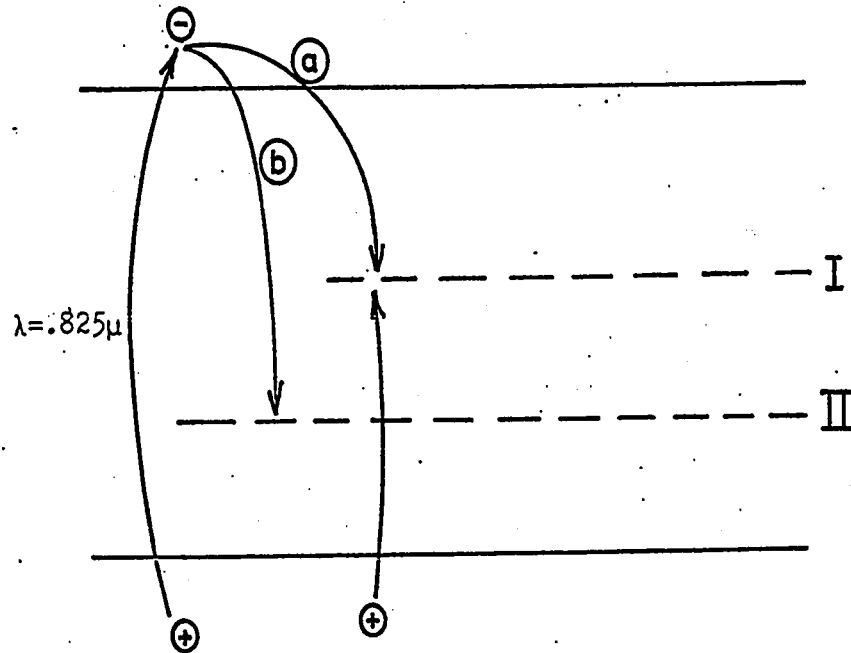


Figure 20 MECANISMES DE RECOMBINAISON ACTIFS DURANT
LA CROISSANCE LENTE DE LA PHOTOCONDUCTIVITE
INTRINSEQUE

CHAPITRE V

CONCLUSION

Nous avons pu faire une étude assez poussée de la photoconductivité extrinsèque dans GaAs de haute résistivité à 80K. Cette photoconductivité présente des caractéristiques assez particulières: très forts effets de photomémoire, conduction mixte, et très forte photosensibilité, en particulier entre 3.2 et 4.8 μ

1. En raison de l'existence des effets de photomémoire nous avons dû abandonner la méthode de balayage spectral habituellement utilisée pour l'étude de la photoconductivité car cette méthode ne permet pas d'obtenir des résultats bien reproductibles dans cette sorte de matériau. Cependant, des courbes "isothermales" du photocourant en fonction de la longueur d'onde, tenant compte des effets de photomémoire, ont pu être obtenues selon une méthode décrite au Chapitre IV section B.2; cette méthode semble être la seule pouvant donner des résultats parfaitement reproductibles.

Les mesures d'effet photo-Hall devaient permettre de déterminer le signe des porteurs majoritaires de façon à pouvoir placer sans ambiguïté les niveaux d'imperfection par rapport au centre de la bande interdite; mais la photoconductivité étant presque toujours fortement mixte, l'interprétation des résultats a été assez délicate et nous avons du, là encore, tenir compte des effets transitoires. Il a été finalement possible de déterminer de façon satisfaisante la position des niveaux d'imperfections et nos résultats sont en accord avec ceux déjà obtenus par différents auteurs (20).

2. Les 3 phénomènes de
- sensibilisation
 - photomémoire - atténuation optique du photocourant
 - croissance lente du photocourant
- sont étroitement reliés et peuvent être expliqués en termes d'un modèle simple à deux classes de centres de recombinaison (8, 23). Il apparait clairement que ces trois phénomènes dépendent uniquement du degré

d'occupation électronique des centres II. On peut donc changer de façon importante les propriétés du spécimen en l'éclairant avec une longueur d'onde appropriée: par exemple, 1.16μ désensibilise le spécimen et $.825\mu$ le sensibilise à nouveau.

3. Ce matériau très sensible entre 3.2μ et 4.8μ pourrait offrir certaines applications pratiques comme détecteur aux longueurs d'onde infra-rouges moyennes. Cette sorte de détecteur aurait malheureusement une constante de temps assez élevée (de l'ordre de la seconde) et ce problème mérite d'être étudié plus complètement.

4. Finalement, il serait intéressant d'étudier la photoconductivité extrinsèque de différents matériaux du type GaAs de haute résistivité, c'est à dire:

-compensés

-ayant une bande interdite large

-et dont au moins certains accepteurs

se comportent en centres sensibilisateurs

lorsque les conditions de température et

d'éclairement sont adéquates.

Il devrait être possible de généraliser les résultats que nous avons obtenus à tous les matériaux de ce type. Notons que des résultats assez semblables aux nôtres ont été obtenus pour CdS et CdSe (9, 21, 23, 24).

De plus, une relation existe certainement entre les effets de sensibilisation-quenching et les effets d'oscillations de basse fréquence de photocourant en présence d'un champ électrique élevé pour les matériaux de haute résistivité. Ces deux effets ont été observés ensemble sur les mêmes spécimens dans GaAs (1, 2, 3, 4, 6), CdS (27), CdSe (27), ZnSe (28) et GaSe (29). On voit qu'un important travail de synthèse reliant entre eux les phénomènes de:

- a) sensibilisation - quenching - photo-mémoire
- b) effets transitoires
- c) oscillations de basse fréquence

pourrait être envisagé.

TABLE DES REFERENCES

1. Tretyak O.V., Soviet Physics Semiconductors 4, 517 (1970)
2. Viehmann W., Applied Physics Letters 14, 39 (1969)
3. Lenczewski P. et Fortin E., Phys. Stat. Sol. (a) 3, K 267 (1970)
4. Inoue T. et Ohyama M., Jap. J. Appl. Phys. 8, 1362 (1969)
5. Blanc J., Bube R.H. et MacDonald H., Journal of Applied Physics 32, 1666 (1960)
6. Milner-Brown H. et Fortin E., Can. Journal of Physics 47, 2789 (1969)
7. Vorob'ev Yu.V., Karkhanin Yu.I. et Tretyak O.V., Phys. Stat. Sol. 36, 499 (1969)
8. Rose A., Phys. Rev. 97, 322 (1955)
9. Bube R.H. Photoconductivity of Solids (1960) Wiley p. 173
10. Kwan C.C.Y., Basinski J. et Woolley J.C., Phys. Stat. Sol. (b) 48, 699 (1971)
11. Fortin E., Journal of Scientific instruments 41, 1252 (1970)
12. Blanc J. et Weisberg L.R., Nature 192, 155 (1961)
13. Holeman B.R. et Hilsum C., J. Phys. Chem. Solids 22, 19 (1961)

14. Bube R.H. et MacDonald H.E., Phys. Rev. 121, 473
(1961)
15. Oliver D.J., Phys. Rev. 127, 1045 (1962)
16. Ehrenreich, Phys. Rev. 120, 1951 (1960)
17. Bube R.H. et MacDonald H.E., Phys. Rev. 128, 2062
(1962)
18. Madelung Ottfried, Physics of III-V compounds
(1964) Wiley, p. 97
19. Madelung Ottfried, Physics of III-V compounds
(1964) Wiley, p. 101
20. Milner-Brown H., Thèse e maîtrise, Université
d'Ottawa (1969) p. 83
21. Blanc J., Bube R.H. et Weisberg L.R.: J. Phys.
Chem.Solids 25, 225 (1964)
22. Arkad'eva E.N., Paritskii L.G., Ryvkin S.M.,
Fizika Tverdogo Tela 2, 1160 (1960)
23. Sturge M.D., Phys. Rev. 127, 768 (1962)
24. Bube R.H., Phys. Rev. 99, 1105 (1955)
25. Boër K.W. et Vogel H., Annalen der Physik 17, 10
(1955)
26. Bube R.H., Photoconductivity of Solids (1960)
Wiley, p. 285

27. Koepp R. et Urbelis A., Phys. Stat. Sol. (a) 1,
K 177 (1970)
28. Bube R.H. et Lindt E.L., Phys. Rev. 110, 1040
(1958)
29. Romeo N., Braglia R. et Sberveglieri G., Phys.
Stat. Sol. (a) 5, K 11 (1971)

CURRICULUM VITAE

Franck Prat est né en 1949 aux Grands-Chézeaux
(Haute-Vienne) France.

-il obtient son baccalauréat Mathématiques élemen-
taires en 1966 à Limoges, France

-en 1966-67, il fait une année de mathématiques
supérieures au Lycée St-Louis (Collège Stanislas) à
Paris

-en 1970, il obtient son B.Sc. spécialisé en
Physique à l'université d'Ottawa, Canada.