Classification
 Physics Abstracts
 72.40 — 81.20T

Radiophotoconductivité de couches épaisses composites à base d'oxyde de plomb : influence des traitements thermiques, mécaniques et du dopage

J. Moreau ⁽¹⁾ et M. Pham Thi ^(2, *)

⁽¹⁾ Laboratoire de Chimie Physique du Solide, Ecole Centrale, 453 Grande Voie des Vignes, 92290 Chatenay-Malabry, France

⁽²⁾ Laboratoire Central de Recherches, Thomson-CSF, Domaine de Corbeville, 91401 Orsay Cedex, France

(Reçu le 22 décembre 1989, accepté le 4 mai 1990)

Résumé. — La photoconductivité des couches composites sérigraphiées à base de monoxyde de plomb ($5 \times 5 \times 2 \mu\text{m}$) et de résine époxy est étudiée. Le seuil de percolation est déterminé à 82 % en poids de PbO. Les principales caractéristiques de la décharge xérographique sont examinées. L'acceptance de charge d'une couche chargée par des charges négatives ou positives est respectivement de $-3\,000\text{ V}$ et $2\,000\text{ V}$. Le potentiel de contraste est égal à 324 V lorsqu'une couche de 200 m est irradiée par une dose de 140 mR (3×10^9 photons X). Deux types d'interface matériau/électrode sont obtenus : un comportement ohmique pour un champ électrique inférieur à 10 kV/cm et un comportement injectant au-dessus. Un traitement thermique peut augmenter la photosensibilité des couches tandis que les actions mécaniques la dégradent. Le dopage ne modifie pas de façon sensible la photoconductivité.

Abstract. — The photoconductivity of silk-printed thick composite layers consisting of lead monoxide powder ($5 \times 5 \times 2 \mu\text{m}$) and epoxy binder resin has been investigated. The percolation threshold has been determined as 82 % by weight of PbO. The important xerographic properties of charge acceptance, contrast potential and dark decay were studied. The charge acceptance of the layer were $-3\,000\text{ V}$ and $2\,000\text{ V}$ for negative and positive charges respectively. The contrast potential was 324 V when a 200 m thick composite layer was illuminated with a dose of 140 mR (3×10^9 photons X). Two behaviours of the composite layer/electrode interface were observed : an ohmic effect in a low electric field region ($< 10\text{ kV/cm}$) and an injection effect at higher electric fields. Thermal treatment enhances the photosensitivity whereas mechanical treatment lowers it. The photoconductivity was not significantly modified by doping.

1. Introduction.

La possibilité de remplacer les films radiologiques par des systèmes de détection utilisant des écrans de grandes surfaces suscite un regain d'intérêt pour les matériaux photoconducteurs sensibles aux photons X. Un des matériaux présentant le meilleur compromis sur le plan de la mise en œuvre et des propriétés potentielles est le monoxyde de plomb.

Les propriétés photoconductrices de PbO avaient été explorées en vue d'applications diverses comme les tubes télévision [1], ou l'électrophotographie [2]. En radiologie, le rendement photonique et la résolution spatiale des images impliquent l'utilisation de couches épaisses de quelques centaines de microns.

Les techniques de dépôt en « couches épaisses » sont donc préférables aux techniques du vide.

Le monoxyde de plomb existe sous deux formes cristallographiques : la phase tétragonale (α) est stable à la température ambiante tandis que la phase orthorhombique (β) apparaît au-dessus de 489°C , le composé conservant cette phase à la température ambiante. Comme la transition α - β est irréversible et affecte fortement la photoconduction [3], l'obtention par frittage de couches épaisses de PbO pur, bien densifiées paraît difficile. Par contre des couches photoconductrices peuvent être mises en œuvre par association de ce matériau photoconducteur avec une résine organique [4]. Il est cependant connu qu'un dopage convenable permet de déplacer la transition α / β vers les hautes températures [5], ouvrant ainsi la possibilité de réaliser des couches PbO photoconductrices frittées.

(*) à qui la correspondance doit être adressée.

Nous présentons ici l'étude de la photosensibilité de couches composites PbO/résine époxy et du gain en sensibilité des poudres en fonction des traitements thermiques et mécaniques subis. Le rôle des dopages est souligné.

2. Expérimental.

2.1 ELABORATION DES COUCHES. — La poudre de PbO, constituée de grains de 5 μm (Johnson Matthey), est tamisée puis dispersée dans une résine époxy (Elycolite 3012). Le mélange PbO/résine est déposé par sérigraphie sur des substrats en aluminium ou en pyrex préalablement recouverts d'une électrode transparente d'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO). La couche formée est d'abord séchée à l'air ambiant puis à 60 ° pendant plusieurs heures. Des épaisseurs variables sont obtenues par dépôts successifs. La concentration de PbO est choisie de façon à ce que la rhéologie du mélange soit adéquate pour l'opération de sérigraphie tout en maximisant le contact entre les grains dans la couche.

2.2 MÉTHODES DE MESURES. — Les techniques de décharge xérographique et de mesure de photocourant en continu ont été utilisées pour la caractérisation des propriétés électriques des couches composites.

2.2.1 Source d'irradiation. — Le rayonnement X est émis par un générateur Battrix (Thomson CGR). La tension d'accélération est de 80 kV. Le spectre d'émission est filtré par une plaque d'aluminium de 3 mm d'épaisseur. Le spectre d'émission mesuré par un spectromètre Enertec ND 65 présente une bande centrée à 44,5 kV. Le débit de dose est de 7 mR/s ($1,5 \times 10^8$ photon X/s). Pour varier les doses d'exposition, on augmente le temps d'exposition.

Le rayonnement visible est une lampe halogène 100 W.

2.2.2 Décharge xéroradiographique. — La couche composite est chargée pendant quelques secondes par effet Corona à 6 kV puis placée devant la sonde de l'électromètre pour la mesure du potentiel de surface. A cette position, l'échantillon reçoit alors le faisceau X à travers la face arrière et le potentiel de surface chute brusquement. Notons que pour effacer les charges résiduelles, il est nécessaire d'éclairer l'échantillon avant chaque mesure par une lumière blanche puis de le laisser dans le noir pendant 1 min.

Le potentiel de surface initial V_0 (juste après la charge) est appelé l'acceptance de charge. La décroissance dans le noir de ce potentiel en fonction du temps représente la courbe d'autodécharge et dépend de la qualité de la couche et de l'interface matériau/substrat. Lorsque la couche est irradiée, la décharge est accentuée du fait que l'oxyde de plomb

Fig. 1. — Processus de décharge xérographique : variation de la tension de surface en fonction du temps. La couche est chargée par effet Corona puis laissée se décharger dans le noir et sous irradiation. $\Delta V = V_0 - V_x$: potentiel de contraste.

[Xerographic discharge : variation of the surface voltage as a function of time. Layer was charged by Corona effect and was discharged in dark and then under X-ray illumination, respectively. $\Delta V = V_0 - V_x$: contrast potential.]

devient conducteur. La différence de potentiel définit un potentiel de contraste ΔV (Fig. 1).

2.2.3 Photocourant en continu. — La première électrode étant le substrat lui-même (Al ou ITO), une deuxième électrode d'or est évaporée sur la surface de la couche composite. L'échantillon est placé dans un boîtier qui l'isole électriquement de l'environnement. Le potentiel est appliqué sur une des électrodes tandis que l'autre électrode est connectée à l'entrée d'un circuit comportant une résistance et un amplificateur dont la sortie est reliée à un oscilloscope numérique à mémoire (Philips PM 3315).

3. Résultats.

Les deux formes α et β du monoxyde ont un gap différent, respectivement à 1,9 et 2,76 eV. Les propriétés électriques et photoconductrices mesurées sur des monocristaux [6] montrent respectivement une résistivité et une mobilité de $10^6 \Omega \text{ cm}$ et $100 \text{ cm}^2/\text{V s}$ pour α et $10^{10} \Omega \text{ cm}$ et $50 \text{ cm}^2/\text{V s}$ pour β . La résistivité atteint $10^{10} \Omega \text{ cm}$ pour une pastille polycristalline et $10^{16} \Omega \text{ cm}$ pour des couches minces préparées par évaporation [7, 2]. La nature des porteurs dans l'oxyde de plomb reste très discutée [6, 7].

3.1 TRAITEMENT DES POUDRES. — Avant l'élaboration des couches composites, les poudres PbO subissent préalablement des traitements thermiques ainsi qu'un fort broyage par attrition. Les figures 2 et 3 présentent les diagrammes de diffraction et d'ATD caractéristiques de ces poudres.

Le traitement thermique sous N_2 ne révèle pas de

Fig. 2. — Diagramme d'analyse thermique différentielle des poudres $\text{PbO}\alpha$ et des $\text{PbO}\beta$.

[DTA traces of $\text{PbO}\alpha$ and $\text{PbO}\beta$ powders.]

changement de la structure des poudres. Par contre, les diagrammes thermiques montrent de fortes similitudes avec ceux des hydroxydes de plomb (hydrocérusite et plumbonacrite). Les pics endothermiques

observés à 270, 320 et à 250, 300 °C (T_{onset}) respectivement pour $\text{PbO}\alpha$ et $\text{PbO}\beta$ (Fig. 2) sont attribuables à la décomposition des hydroxydes de plomb présents à l'état de traces significatives à la surface des poudres. Ceci est à corrélérer avec l'hypothèse d'une « désorption » de l'oxygène ou plus précisément d'un départ d'espèces protonnées ainsi que cela a été déjà proposé lors de l'étude d'autres oxydes photoconducteurs comme ZnO , CdO [9] en couches minces.

3.1.1 Sous l'action du broyage en milieu aqueux la phase β de la poudre initiale se transforme en phase α (Fig. 3a). Si la poudre initiale est sous forme α , le faible élargissement observé sur des raies de diffraction indique que le broyage n'induit qu'un léger désordre à la surface des poudres. Les poudres PbO obtenues par broyage se carbonatent très facilement, en accord avec la formation de défauts type hydroxyde.

3.1.2 Un dopage des oxydes de plomb par l'oxyde de titane a été réalisé dans le but de déplacer la transition α/β (habituellement à 489 °C) vers des températures plus hautes. Le dopage s'effectue par réaction en phase solide entre PbO et TiO_2 à 650-700 °C. Pour un taux de TiO_2 inférieur à 4 % (molaire) la poudre obtenue est un mélange des deux phases (α et β) de PbO . La proportion de ces

Fig. 3. — Diffractogramme des poudres PbO ayant subi des traitements thermiques ou mécaniques (gauche) et un dopage par TiO_2 (droite) (* traces de carbonate).

[Diffractogramme of PbO powders after thermal or mecanic treatment (left) and doping effect by TiO_2 (right) (* carbonate traces).]

deux phases est de 90 % pour $\text{PbO}\beta$ et 10 % pour $\text{PbO}\alpha$ avec un taux de 0,25 % en TiO_2 . Pour un dopage plus important, entre 4 et 8 %, on obtient une solution solide entre la phase $\text{PbO}\alpha$ et TiO_2 et au-delà de 8 % la phase PbTiO_2 apparaît (Fig. 3b). On peut penser que les atomes de titane s'insèrent seulement dans la structure de la phase α et bloque ainsi la transition $\alpha \rightarrow \beta$. Une contraction des paramètres de maille est observée [10].

3.2 PERCOLATION. — Les couches épaisses finales de PbO sont constituées de polycristaux de PbO sous forme de plaquettes ($5 \times 5 \times 2 \mu\text{m}$) enrobées dans une résine époxy. La continuité électrique nécessite une percolation des grains de PbO . Différentes proportions PbO /résine ont été réalisées pour déterminer le seuil de percolation. La figure 4 montre la variation du potentiel de contraste (ΔV) en fonction du pourcentage pondéral de l'oxyde de plomb. La valeur de ΔV qui est presque nulle à 70 % (pondéral) de PbO augmente rapidement avec la concentration croissante de PbO et un palier est atteint à partir de 80-85 % d'oxyde.

Fig. 4. — Seuil de percolation dans les couches composites PbO /résine époxy : variation du potentiel de contraste en fonction du pourcentage pondéral de PbO .

[Percolation threshold in PbO /epoxy resin composite layer : variation of contrast potential as a function of PbO ponderal percentage.]

3.3 CARACTÉRISTIQUES XÉROGRAPHIQUES. — Dans les couches contenant 86 % (pondéral) de PbO , la part volumique de la résine représente 56 %. A une épaisseur de $200 \mu\text{m}$, ces couches absorbent plus de 50 % des photons X de 44,5 keV. Pour une même tension de pointe Corona et une même distance point-surface de l'échantillon, l'acceptance de charge V_0 augmente avec l'épaisseur des couches pour atteindre un palier à partir d'une

Fig. 5. — Variation de l'acceptance de charge (V_0) (a) et du potentiel de contraste (b) en fonction de l'épaisseur de la couche composite ; et du potentiel de contraste en fonction de la dose (c).

[Variation of contrast potential (V_0) (a) and contrast potential (b) versus composite layer thickness ; and of contrast potential versus X photon concentration (c).]

épaisseur de $250 \mu\text{m}$ (Fig. 5). L'acceptance de charge V_0 évolue aussi en fonction du traitement préalable de la poudre de PbO . Elle passe respectivement de 1 500 à 3 000 V lorsque les couches utilisent une poudre traitée à 310°C sous N_2 .

Les couches n'ont pas le même comportement vis-à-vis des charges positives et négatives. L'acceptance de charge est beaucoup plus importante lorsqu'on dépose les charges négatives (-3 kV) que des charges positives (2 kV). La vitesse d'autodécharge est ainsi plus rapide pour les charges négatives, ce qui laisse penser que l'oxyde serait plutôt de type p mais la barrière d'interface peut imposer le comportement global. Par contre, le potentiel de contraste ΔV reste le même quelle que soit la nature des charges. La variation du potentiel de contraste présentée sur la figure 5 montre que les traitements des poudres avant la mise en forme influent fortement sur les propriétés photoconductrices finales des couches. Le potentiel de contraste ΔV augmente avec la température de traitement thermique en atmosphère d'azote. La température optimum se situe vers 310°C (Tab. I).

L'évolution du potentiel de contraste en fonction de la concentration des photons X incidents est linéaire à faible dose puis atteint un palier à partir d'une valeur seuil (Fig. 5). L'écoulement des charges de la surface vers l'électrode arrière n'est pas

complet. Tout se passe comme si un champ électrique s'établissait et s'opposait à cette évacuation. Il s'agit probablement d'une polarisation induite par le courant des photoporteurs. Par ailleurs, des mesures successives sur la même couche montrent une décroissance de ΔV en fonction du nombre de cycles de mesure. Si on suppose que la chute du potentiel de surface lors de l'irradiation X ne dépend que de la couche photoconductrice (en négligeant les effets d'interfaces) on peut estimer la quantité des charges déplacées par la relation : $Q = \Delta V \times C$ (C étant la capacité de la couche et ΔV le potentiel de contraste). De cette relation on peut déduire un rendement S représentant le nombre d'électrons créés par photon incident. Le tableau I résume les rendements obtenus pour les couches composites. Le meilleur résultat concerne une couche de 200 μm contenant 83 % de PbO traités à 310 °C sous azote.

Les modifications structurales de l'oxyde, induites par le broyage, affectent les propriétés photoconductrices des couches. Le potentiel de contraste ΔV de la couche contenant PbO α obtenu par broyage de PbO β est de 100 V. Celui de la couche contenant PbO α broyé est de 50 V au lieu des 85 V obtenus avant le traitement de la poudre. La photosensibilité de la phase α est plus importante que celle de la

phase β , ce qui explique l'augmentation de ΔV de la couche contenant du PbO β broyé. La diminution de ΔV des poudres PbO α broyées est due à l'apparition des espèces protonnées (O—H) et/ou de carbonates à la surface des poudres PbO broyées. Ceci est en accord avec le gain de photosensibilité obtenu par le traitement thermique des poudres éliminant ainsi les défauts et conduisant sans doute à une structure de surface des poudres plus favorable à la photoconductivité.

3.4 PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES. — Les mesures de courant d'obscurité et de photo-courant ont été réalisées sous l'irradiation de photons visibles ou de photons X de 44,5 keV. L'évolution temporelle ainsi que les dépendances photo-courant/champ électrique et photo-courant/puissance lumineuse sont similaires quelle que soit la nature des photons incidents.

3.4.1 Evolution temporelle du photo-courant.— La figure 6 présente la réponse temporelle du photo-courant pour différents champs électriques (positifs) appliqués. Dans le cas de PbO, jusqu'à une valeur de champ seuil E_s , le photo-courant présente un pic, puis une décroissance suivie d'un palier (i_p). Pour des champs supérieurs à E_s le courant croît après le pic pour ne se stabiliser qu'après un temps assez long (quelques heures). La valeur de ce palier est très supérieure à i_p (2 ordres de grandeur).

Cette évolution est comparable à celle observée pour Bi₁₂GeO₂₀, autre matériau photoconducteur [11, 12]. La phase décroissante du courant est due probablement à l'établissement d'un champ de polarisation dans le sens contraire du champ appliqué. Ce champ interne est induit par une répartition des charges d'espace dans le volume des matériaux. Lorsque le champ appliqué est important le champ interne est négligeable et de ce fait on n'observe plus

Tableau I. — *Acceptance de charge, potentiel de contraste et rendement des couches composites (83 % en PbO ; $e = 250 \mu\text{m}$).*

[Charge acceptance, contrast potential and efficiency of composite layers (83 % PbO, $e = 250 \mu\text{m}$).

$N_p = 2 \times 10^8/\text{cm}^2$	V_0	ΔV	S
PbO (α)	1 100	85	173
traité 200 °N ₂	1 020	100	180
310 °N ₂	2 700 (*)	324	605
	1 400	200	375
410 °N ₂	1 200	154	268
460 °N ₂	1 100	71	133
PbO (α) broyé	1 356	50	93
PbO (β) broyé	1 450	100	175
Se (1 000 ppm As)	2 000	279	
Se (100 ppm As)	1 450	197	

(*) Couche de 300 μm avec une concentration de 86 % en PbO.

N_p : nombre de photons incidents par cm^2 , V_0 : acceptance de charge ; ΔV : potentiel de contraste, S : rendement exprimé par le nombre d'électrons collectés par photon X incident.

(*) Layer of 300 μm thickness containing 86 % PbO.
 N_p : number of incident photons per cm^2 . V_0 : charge acceptance ; ΔV : contrast potential ; S : number of collected electrons per one absorbed X incident photon.

Fig. 6. — Evolution temporelle du photo-courant à différents champs électriques appliqués.

[Temporal evolution of photo-current at different electric field.]

le pic. La phase croissante peut être expliquée par un phénomène d'injection des électrons de l'électrode vers le matériau. En effet, si le contact est bloquant l'injection n'est possible que si l'amplitude des perturbations au niveau de l'électrode est supérieure à la barrière de potentiel qui sépare l'électrode et l'échantillon. C'est le cas où le champ appliqué dépasse le champ seuil. L'évolution de ce champ seuil en fonction de la puissance lumineuse est décroissante. Il en est de même pour la dépendance puissance seuil/champ électrique. La quantité de charges éjectées par unité de temps provoquant l'injection des électrons est donc indépendante de la puissance lumineuse et du champ appliqué.

Si on irradie de nouveau la couche PbO après une première irradiation (le champ électrique étant absent) il apparaît alors un courant qui circule dans le sens inverse du photo-courant comme si un champ négatif existait entre les électrodes. Ce phénomène indique que l'échantillon a été polarisé lors de la première excitation par le déplacement des charges d'espace à l'intérieur de la couche photoconductrice. Les charges dépolarisées c'est-à-dire celles collectées lors de la deuxième irradiation en absence de champ, dépendent du champ appliqué lors de la mesure de photo-courant et de la sensibilité du matériau. Elles atteignent une valeur de saturation Q_s de l'ordre de 5×10^{-9} C/cm² pour une couche de 150 μ m d'épaisseur (PbO traitée à 310 °C).

3.4.2 Evolution du courant d'obscurité et du photo-courant. — La variation du courant de fuite en fonction du champ présente deux régimes. A faible champ, le courant varie linéairement : le contact est ohmique et la résistivité est de l'ordre de 10^{12} Ω cm. A fort champ, le courant varie de façon exponentielle comme si le contact était injectant. Le comportement du photo-courant est analogue à celui du courant de fuite. Les charges collectées lors de l'irradiation varient exponentiellement avec le champ (Fig. 7). Une dépendance non linéaire du photo-courant en fonction du champ a déjà été observée pour les couches minces de PbO préparées par évaporation [2]. Ceci est en accord avec l'hypothèse d'un courant de charges d'espace dans les couches compliquant ainsi les mesures du photo-courant.

Les propriétés électriques des couches sont aussi affectées par les traitements préalables des poudres. L'augmentation de la température du recuit thermique sous azote entraîne une augmentation du photo-courant et une diminution du courant de fuite (Fig. 8). L'optimum de la photosensibilité est obtenu avec un traitement à 310 °C. Dépassant cette température le courant de fuite augmente de nouveau et le photo-courant rediminue. Ces résultats sont similaires à ceux des poudres PbO compactées [13] ou à ceux d'autres matériaux contenant du plomb [9].

Fig. 7. — Variation du courant d'obscurité (●) et du photo-courant (+) en fonction du champ électrique pour des couches composite contenant PbO α .

[Variation of dark-current (●) and photo-current (+) versus electric field for composite layer containing PbO α .]

Fig. 8. — Evolution du courant d'obscurité (●) et du photo-courant en fonction de la température du traitement préalable de la poudre de PbO β .

[Dark current (●) and photo-current (+) evolution versus PbO β powder treatment temperature.]

Comme nous l'avons vu avec la décharge xérographique, le broyage affaiblit la photosensibilité de la poudre PbO (α) tandis que le traitement thermique sous atmosphère neutre l'améliore nettement. Cet effet est toujours à relier à l'absorption d'espèces protonnées (OH⁻, H₂O...) lors du broyage puis à leur départ lors du traitement thermique.

En ce qui concerne les poudres PbO dopées avec TiO₂, le nombre d'électrons collectés par photons X incident varie avec le taux de dopage. Cette sensibilité est maximale pour un taux de 0,25 % en TiO₂ puis décroît pour des taux supérieurs (Fig. 9)

Fig. 9. — Efficacité des couches composites (nombre d'électrons collectés par photon X incident) : (a) couche contenant la poudre PbO traitée thermiquement ; (b) couche contenant la poudre PbO dopée au TiO₂.

[Composite layer efficiency : (number of e⁻ collected per photon incident ; (a) layer containing PbO powder, (b) layer containing PbO powder doped with TiO₂.]

avec l'apparition de modifications structurales. A 8 % de TiO₂ la sensibilité de la poudre dopée devient même inférieure à celle de PbOα pur. Le traitement thermique sous atmosphère neutre augmente la sensibilité, toutefois pour une poudre dopée de 0,5 % cette sensibilité reste intermédiaire entre celles des phases PbOα et PbOβ pures traitées dans les mêmes conditions. La structure restant la même, on peut penser que le dopage affecte principalement les porteurs électriques.

La photosensibilité des couches en fonction du champ appliqué a été évaluée en reportant le rapport $i_{\text{photo-courant}}/i_{\text{obscurité}}$. Par exemple pour PbOα dopé 0,5 % en TiO₂ la sensibilité augmente avec le champ et atteint un maximum pour $E = 30 \text{ kV/cm}$ puis décroît. On constate que ce gain maximum correspond à la limite d'existence d'une loi ohmique entre champ électrique appliqué et courant d'obscurité. Il est donc nécessaire de connaître la valeur de ce champ pour définir les conditions de fonctionnement des dispositifs.

4. Conclusion.

Cette étude montre que les couches composites PbO/résine déposées par sérigraphie possèdent une

bonne qualité de surface, une bonne homogénéité d'épaisseur et peuvent conduire à la réalisation d'écrans photoconducteurs X. La percolation se situe à un pourcentage pondéral voisin de 82 % en oxyde de plomb sur des poudres de dimensions voisines de $5 \times 5 \times 2 \mu\text{m}$. Ces couches ont une bonne tenue sous fort champ électrique, une importante résistivité dans l'obscurité (10^{12} - $10^{13} \Omega \text{ cm}$) et un rendement acceptable de 605 électrons collectés par photon X incident (44,5 keV, $N = 2 \times 10^8 \text{ photon/cm}^2$, $V_0 = 2,7 \text{ kV/cm}$). Ce rendement est largement supérieur à celui d'une couche usuelle à base de sélénium dopée à l'arsenic.

La caractérisation électrique et photoconductrice a mis en évidence l'importance des phénomènes d'interface et de polarisation. Le contact a un comportement ohmique à faible voltage et injectant à fort voltage. Le changement de comportement électrique se situe pour des champs électriques supérieurs à 10 kV/cm. Les charges de dépolarisation ne sont pas négligeables et atteignent un seuil de saturation vers $6 \times 10^{-9} \text{ C}$ (soit 20 % des photosporteurs créés).

L'activation préalable de la poudre (traitements thermiques, broyage) joue un rôle crucial sur la photosensibilité des couches. Les évolutions du

courant de fuite, du photo-courant lors du chauffage sous atmosphère neutre ou lors du broyage en milieu aqueux sont cohérentes et comparables à celles observées pour d'autres photoconducteurs comme

PbS, ZnO ou les composés ternaires contenant du plomb [9]. L'évolution de ces courants est due à la désorption des espèces oxygénées (O_2 , OH^-) pendant le traitement thermique.

Bibliographie

- [1] HEIJNE L., *Philips Res. Suppl.* **4** (1961);
POWELL M. H. and PETTS R. C., *Opt. Lett.* **11** (1986) 36.
 - [2] CLARKE J. R., GREENE J. E., *Thin Solid Films* **66** (1980) 339 ;
VAN DER DRIFT A., *Philips Res. Rept.* **22** (1967) 267.
 - [3] KWESTROO W., HUIZING A., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27** (1965) 1951.
 - [4] CLASEN R., *J. Photographic Sci.* **28** (1980) 226.
 - [5] BOHER P., GARNIER P., *J. Solid State Chem.* **55** (1984) 245.
 - [6] KEEZER R. C., BOWMAN D. L., BECKER J. H., *J. Appl. Phys.* **39** (1968) 2062.
 - [7] IZVOZCHIKOV V. A., AVANESYAN V. T., BORDOVSKII B. A., BORDOVSKII G. A., *Ferroelectrics* **18** (1987) 105.
 - [8] IZVOZCHIKOV V. A., *Phys. Status Solidi (a)* **14** (1972) 161.
 - [9] BUBE R. H., *Photoconductivity of Solids* (John Wiley & Sons) 1967.
 - [10] MOREAU J., BOHER P., GARNIER P., *Mat. Res. Bull.* **24** (1989) 1241.
 - [11] RICHARD B., Thèse Paris (1987).
 - [12] OBERSCHMID R., *Phys. Status Solidi (a)* **89** (1985) 657.
 - [13] RADHAKRISHNAN S., KAMALASANAU N. J., MEHENDRU P. C., *J. Mater. Sci.* **18** (1983) 1912.
-