

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

Institut de Microtechnique

**Caractérisation du Silicium amorphe hydrogéné:
Mesures du transport ambipolaire.**

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences
pour obtenir le grade de docteur ès sciences

par

Evelyne Sauvain

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Caractérisation du silicium amorphe hydrogéné:

Mesures du transport ambipolaire

de Mademoiselle Evelyne Sauvain

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel
sur le rapport des membres du jury,

Messieurs A. Shah, H. Beck, R. Schwarz

(Munich) M. Ilegems (EPF-Lausanne) et

D. Ritter (Haifa)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 24 avril 1992

Le doyen:



A. Robert

Table des matières

Liste des notations et des symboles utilisés	1
1. INTRODUCTION	4
2. LE TRANSPORT AMBIPOLAIRE	8
2.1. Le modèle standard	8
2.1.1. Transport de charges dans le a-Si:H: le modèle standard	8
2.1.2. Les équations du transport "dérive-diffusion"	12
2.2. Le transport ambipolaire	14
2.2.1. Plan du calcul.	14
2.2.2. Linéarisation de la fonction de recombinaison.	15
2.2.3. Linéarisation de l'Eq. de Poisson et effet des charges localisées sur le transport ambipolaire	18
2.2.4. Calcul des longueurs caractéristiques pour la diffusion.	21
2.2.5. Calcul simplifié de la longueur de diffusion ambipolaire.	25
2.2.6. Cas du transport ambipolaire dans les semiconducteurs cristallins	26
2.3. Effets des charges localisées dans l'expression pour L_{amb}	27
2.4. Expressions pour σ_{ph} , L_{amb}^2 et b en fonction des densités de porteurs libres.	31
2.5. Conclusions	32
Références	33
3. LIENS ENTRE DENSITÉ DE PORTEURS LIBRES ET DENSITÉ DE CHARGES LOCALISÉES	35
3.1. Recombinaison des porteurs libres sur les liaisons pendantes. ...	36
3.1.1. Calcul de la fonction de recombinaison R_{DB}	39
3.1.1.a. R_{DB} dans les matériaux dopés.	46
3.1.1.b. R_{DB} dans le a-Si:H non-dopé recuit	47
3.1.2. Temps de recombinaison et temps de capture	48
3.1.2.a. Temps de recombinaison dans les couches dopées.	49
3.1.2.b. Temps de recombinaison dans les couches non-dopées recuites	50

3.2. Les densités de charges localisées en fonction de celles des porteurs libres.....	51
3.2.1. Densité de liaisons pendantes chargées en fonction de n_f et p_f	53
3.2.2. Densité de charges dans les queues de bandes en fonction de n_f et de p_f	54
3.3. La condition de neutralité en régime stationnaire.....	58
3.3.1. Cas du a-Si:H non-dopé recuit.....	58
3.3.1.a. Dépendances de n_f et de p_f en fonction de G	60
3.3.1.b. Dépendance de n_f et de p_f en fonction de N_{DB}	61
3.3.2. Cas du a-Si:H non-dopé dégradé.....	63
3.3.3. Cas du a-Si:H légèrement dopé, non dégradé.....	64
3.3.3.a Limite entre le régime "mixte" et le régime "dopé n".....	66
3.3.4. Effets du dopage sur la densité de charges localisées.....	67
3.4. Conclusions.....	69
3.5. Références.....	70
4. LA TECHNIQUE DU RESEAU DE PORTEURS STATIONNAIRE (Steady-State Photocarrier Grating, SSPG).....	70
4.1. Mesure des paramètres caractérisant le transport.....	70
4.1.1. Mesures de la longueur de diffusion dans les semiconducteurs amorphes.....	71
4.1.2. Techniques basées sur la création d'un réseau de franges d'interférences.....	74
4.2. Dispositif expérimental et principe de mesure de SSPG.....	76
4.2.1. Principe de mesure.....	76
4.2.2. Partie optique du dispositif.....	77
4.2.3. Partie électrique.....	83
4.2.4. Signification de la mesure de β	84
4.3. Evaluation de la longueur de diffusion ambipolaire.....	87
4.3.1. Calcul ambipolaire (analogie des résistances).....	87
4.3.2. Calcul du courant SSPG.....	90
4.3.3. La mesure de SSPG comme preuve de l'existence d'une longueur de diffusion ambipolaire ?.....	94
4.4. Conclusions.....	96
Références.....	97

A.	Annexe: Calcul d'erreur.....	99
A.1	Evaluation de L_{amb}	99
A.2	Evaluation de $b = \frac{\mu_n^0 N_f}{\mu_p^0 P_f}$	99
5.	RESULTATS DES MESURES DE LA LONGUEUR DE DIFFUSION ET DE LA PHOTOCONDUCTIVITÉ.....	102
5.1.	a-Si:H non-dopé.....	103
5.1.1.	Dépendances de L_{amb} et de σ_{ph} en fonction de la densité ds défauts.....	103
5.1.2.	Dépendances de L_{amb} et de σ_{ph} en fonction du taux de génération G_B	109
5.1.2.a.	Cas des couches non-dopées recuites.....	109
5.1.2.b.	Cas des couches non-dopées dégradées.....	112
5.1.3.	Comparaison des valeurs prédites par divers autres modèles pour les exposants des lois de puissances (a-Si:H non-dopé recuit).....	113
5.1.3.a.	Cas d'une densité d'états avec seulement deux queues de bandes (pas de liaisons pendantes du tout).....	113
5.1.3.b.	Cas d'une densité d'états avec liaisons pendantes et queues de bandes: recombinaison dans les queues de bandes non-négligeable.....	117
5.2.	a-Si:H légèrement dopé.....	119
5.2.1.	Effets d'un léger dopage sur les valeurs de σ_{ph} et de L_{amb}	124
5.2.2.	Effets de la dégradation de couches légèrement dopées sur les densités de porteurs libres photogénérés.....	130
5.2.2.a	Mesures des cinétiques de dégradation dans la couche non-dopée et dans la couche "intrinsèque".....	132
5.2.2.b	Mesures des cinétiques de dégradation dans les couches légèrement dopées.....	133
5.2.1.	Dépendances de σ_{ph} , de L_{amb} et de b en fonction de G_B dans les couches légèrement dopées recuites.....	139
5.3.	Conclusions.....	143
	Références.....	145

Annexe 1: Caractérisation des couches légèrement dopées.....	147
A.1 Evaluation de l'énergie d'activation.....	147
A.2 Evaluation de la densité de défauts.....	148
6. CONCLUSIONS.....	152
REMERCIEMENTS.....	158

Liste des notations et des symboles utilisés.

α	cm^{-1}	: coefficient d'absorption de la lumière
$\alpha_n = kT/E_0^c$		: paramètre de la queue de bande de conduction
$\alpha_p = kT/E_0^v$		: paramètre de la queue de bande de valence
$b = \frac{\mu_n^0 N_f}{\mu_p^0 P_f}$		
$\beta = \frac{J_{//}}{J_{\perp}}$		: grandeur mesurée au cours de la mesure SSPG
β		: exposant de la loi de puissance de $b(G_B)$
D_n^0	cm^2s^{-1}	: coefficient de diffusion des électrons libres
D_p^0	cm^2s^{-1}	: coefficient de diffusion des trous libres
e	C	: charge élémentaire de l'électron
ϵ		: permittivité relative
E_0	Vcm^{-1}	: champ électrique extérieur
ΔE	Vcm^{-1}	: champ électrique local
E_0^c	meV	: énergie caractéristique de la queue de bande de conduction
E_0^v	meV	: énergie caractéristique de la queue de bande de valence
f^+, f^0, f^-		: probabilité qu'une liaison pendante soit chargée positivement, neutre ou chargée négativement
$G(G_B)$	$\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$	: taux de génération de paires électron-trou (du fond continu "biais")
γ		: exposant de la loi de puissance de $\sigma_{ph}(G_B)$
$\frac{1}{\gamma_n} = \frac{N^*}{N_f} \frac{dN_f}{dN^*}$		
$\frac{1}{\gamma_p} = \frac{N^*}{P_f} \frac{dP_f}{dN^*}$		
I_1		: faisceau laser grand signal de SSPG
I_2		: faisceau laser petit-signal de SSPG
$J_{//}$	V	: affichage du Lock-In en présence de franges d'interférences
$J_{\perp}$	V	: affichage du Lock-In en l'absence de franges
λ	nm	: longueur d'onde de la lumière
λ		: exposant de la loi de puissance de $L_{amb}^2(G_B)$
Λ	cm	: période du réseau de franges

L_{amb}	cm	: longueur de diffusion ambipolaire
L_{diel}	cm	: longueur diélectrique
μ_n^0	$cm^2V^{-1}s^{-1}$	: mobilité de bande des électrons
μ_p^0	$cm^2V^{-1}s^{-1}$	: mobilité de bande des trous
$\mu_n^0 \times \tau_n^R$	cm^2V^{-1}	: produit mobilité×temps de recombinaison des électrons
$\mu_p^0 \times \tau_p^R$	cm^2V^{-1}	: produit mobilité×temps de recombinaison des trous
v_n		: exposant de la loi de puissance de $N_f(G_B)$
v_p		: exposant de la loi de puissance de $P_f(G_B)$
N_{DB}	cm^{-3}	: densité totale de liaisons pendantes
$N^* = N_f + N_t + \rho_{db}^-$	cm^{-3}	: densité totale d'électrons
n_f	cm^{-3}	: densité totale d'électrons libres photogénérés
N_f	cm^{-3}	: densité d'électrons libres photogénérés par le fond continu homogène
Δn_f	cm^{-3}	: densité d'électrons libres photogénérés par la perturbation petit-signal
N_t, n_t	cm^{-3}	: densité d'électrons localisés dans la queue de bande de conduction
p_f	cm^{-3}	: densité totale de trous libres photogénérés
P_f	cm^{-3}	: densité de trous libres photogénérés par le fond continu homogène
Δp_f	cm^{-3}	: densité de trous libres photogénérés par la perturbation petit-signal
P_t, p_t	cm^{-3}	: densité de trous localisés dans les queues de bandes
$P^* = P_f + P_t + \rho_{db}^+$	cm^{-3}	: densité totale de charges positives (trous)
$R(n_f, p_f)$	$cm^{-3} s^{-1}$	: taux de recombinaison des porteurs
ρ_{loc}	cm^{-3}	: densité de charges localisées
ρ_{db}^+	cm^{-3}	: densité de liaisons pendantes chargées positivement
ρ_{db}^-	cm^{-3}	: densité de liaisons pendantes chargées négativement
σ_n^+	cm^2	: section efficace de capture d'un électron libre par une liaison pendante chargée positivement
σ_p^-	cm^2	: section efficace de capture d'un trou libre par une liaison pendante chargée négativement

σ_n^0	cm^2	: section efficace de capture d'un électron libre par une liaison pendante neutre
σ_p^0	cm^2	: section efficace de capture d'un trou libre par une liaison pendante neutre
σ_{dark}	$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	: conductivité dans l'obscurité
σ_{ph}	$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	: photoconductivité
$\frac{1}{T_d} = \frac{e}{\varepsilon} (\mu_n^0 N_f + \mu_p^0 P_f)$	s	: temps de relaxation diélectrique
$\frac{1}{\tau_0} = \frac{1}{\tau_p} \frac{1}{\zeta_n} + \frac{1}{\tau_n} \frac{1}{\zeta_p}$		
$\tau_n' = \frac{\partial R}{\partial N_f}$		
$\tau_p' = \frac{\partial R}{\partial P_f}$		
$\tau_n^0 = 1/(v_{th} \sigma_n^0 N_{DB})$	s	: temps de capture des électrons libres sur les liaisons pendantes neutres.
$\tau_p^0 = 1/(v_{th} \sigma_p^0 N_{DB})$	s	: temps de capture des trous libres sur les liaisons pendantes neutres.
$\tau_n^+ = 1/(v_{th} \sigma_n^+ N_{DB})$	s	: temps de capture des électrons libres sur les liaisons pendantes chargées positivement.
$\tau_p^- = 1/(v_{th} \sigma_p^- N_{DB})$	s	: temps de capture des trous libres sur les liaisons pendantes chargées négativement.
$\tau_n^R \equiv G_B/N_f$	s	: temps de recombinaison des électrons
$\tau_p^R \equiv G_B/P_f$	s	: temps de recombinaison des trous
v_{th}	cm s^{-1}	: vitesse thermique
$\frac{1}{\zeta_p} = \frac{d\rho_{tot}}{dP_f}$		
$\frac{1}{\zeta_n} = \frac{d\rho_{tot}}{dN_f}$		

1. INTRODUCTION

Le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) est un semiconducteur qui suscite un grand intérêt, principalement pour son usage dans la fabrication de cellules photovoltaïques. En effet, le coût énergétique de production de cellules en a-Si:H est moins élevé que celui des cellules en silicium cristallin. Actuellement, les cellules photovoltaïques en a-Si:H possèdent un rendement de conversion de l'énergie lumineuse (spectre solaire) en énergie électrique d'environ 10%. Le but à long terme des investigations conduites dans notre groupe de recherche sur ce matériau est de développer des cellules photovoltaïques avec un rendement aussi élevé que possible. Pour ce faire, on a deux choix:

- Approche "technologique": on produit des cellules photovoltaïques en variant leurs conditions de fabrication, et on mesure leur rendement. Une modification systématique des paramètres contrôlant les conditions de fabrication permet de déterminer les conditions de fabrication optimales.

- Approche "physique": on modélise le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque et on mesure les paramètres gouvernant celui-ci. La connaissance des paramètres gouvernant le fonctionnement de la cellule et leur optimisation permet alors d'arriver à un meilleur rendement.

Comme une cellule photovoltaïque est un dispositif relativement compliqué, la deuxième démarche permet de réduire l'étude d'un dispositif complexe à celle d'une seule partie du dispositif. Elle permet d'arriver au but cherché (rendement maximal) par une approche typique de l'étude des systèmes physiques. Le but de la modélisation est de trouver un modèle aussi simple que possible et qui rende compte de tous les comportements que l'on peut observer. Le but des techniques de mesure que l'on utilise ensuite est de permettre d'évaluer les paramètres apparaissant dans le modèle. Finalement, on vérifie les prédictions du modèle par l'accord entre les comportements prédits et observés suivant les valeurs des paramètres, et en optimisant les paramètres gouvernant le fonctionnement de la cellule, on arrive à un meilleur rendement.

Notre travail s'inscrit dans l'approche "physique", mais nous avons étudié précisément qu'une seule étape de cette démarche. Afin de situer notre contribution dans cette approche, nous allons décrire brièvement chacune des étapes de celle-ci:

1) Modélisation du fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.

Pour le a-Si:H, le dispositif utilisé comme cellule photovoltaïque est constitué d'une succession de couches de conductivité différentes: une couche dopée "p", une couche intrinsèque ("i") et une couche dopée "n" (dispositif "p-i-n"). Les jonctions

entre chacune des deux couches dopées et la couche "i" créent un champ électrique à l'intérieur de cette dernière.

On modélise le fonctionnement d'une cellule solaire en considérant trois processus:

a) des porteurs de charge (électrons et trous) sont excités par la lumière (aussi la lumière doit avoir une énergie suffisante pour arracher un électron à un atome de silicium, ce dernier devenant chargé positivement (trou)) (ce processus est appelé photogénération).

b) les porteurs de charge sont séparés et transportés dans le dispositif sous l'effet du champ électrique présent (processus du transport).

c) Finalement, soit les porteurs recombinent (un électron est capturé par un atome chargé positivement, annihilant ainsi une paire de charges: processus de recombinaison) ou soit ils sont collectés aux contacts p et n et injectés dans le circuit externe.

D'autres processus faisant par exemple intervenir les interfaces p-i et i-n peuvent jouer un rôle très important suivant les situations. En général, pour la maximisation du rendement de la cellule photovoltaïque, chaque processus impliqué dans la conversion de la lumière en énergie électrique doit être optimisé.

2) Techniques de mesure permettant d'évaluer les paramètres définissant le modèle.

C'est cette étape que va concerner la majeure partie de notre travail. Nous voulons évaluer les paramètres qui décrivent les trois processus de base qui gouvernent le comportement d'une cellule photovoltaïque. Comme ils se produisent dans la couche intrinsèque "i" de la cellule, nous allons caractériser uniquement les couches "i", qui sont plus faciles à fabriquer que des cellules photovoltaïques complètes.

Dans le cadre de notre travail, nous nous sommes attachés à l'examen précis de deux techniques de mesure: la mesure de la photoconductivité (σ_{ph}) et la technique du "réseau stationnaire de porteurs" (SSPG). Le but de notre étude est de déterminer si les paramètres que ces techniques de mesure permettent d'évaluer sont utilisables pour la description du fonctionnement d'une cellule photovoltaïque. Ces deux techniques de mesure permettent d'évaluer des paramètres caractérisant les processus du transport et de la recombinaison dans les couches de a-Si:H.

Nous avons abordé l'étude de SSPG et de σ_{ph} en établissant des modèles aussi simples que possibles qui permettent l'interprétation des grandeurs que l'on peut évaluer par SSPG et σ_{ph} . Nous avons finalement confronté avec succès les prédictions de nos modèles aux observations expérimentales.

3) Vérification des prédictions du modèle.

Les paramètres que l'on peut évaluer avec les mesures de la photoconductivité et de SSPG dans les couches non-dopées ne sont (en général) pas directement ceux qui interviennent dans la modélisation du fonctionnement d'une cellule. Cependant, notre travail qui concernait surtout l'étape 2) nous a permis d'acquérir des connaissances sur les processus du transport et de la recombinaison. Dans cette "dernière" étape, il s'agira de les exploiter dans le cadre de la modélisation du fonctionnement d'une cellule photovoltaïque, puis de faire les vérifications expérimentales qu'elles impliquent.

La présentation de notre travail est organisée en deux volets.

Dans le premier volet, nous allons présenter les modèles (celui du transport au chapitre 2 et celui de la recombinaison au chapitre 3) qui permettent d'établir les bases de l'interprétation de nos résultats expérimentaux. Les résultats analytiques des calculs que nous allons présenter ont pour la plupart été effectués par J. Hubin et P. Pipoz (tous deux à l'Institut de Microtechnique de l'Université de Neuchâtel). Les deux modèles que nous avons utilisés ne font intervenir que des concepts phénoménologiques. Le modèle du transport que nous avons utilisé nous permet d'établir les expressions de la longueur de diffusion ambipolaire (L_{amb}), qui est la grandeur que l'on peut mesurer par la technique SSPG, et de la photoconductivité (σ_{ph}) en fonction des paramètres du modèle (densités de porteurs libres photogénérés (N_f et P_f) et mobilités de bande (μ_n^0, μ_p^0). Ce sont ces expressions que nous utiliserons pour l'interprétation de nos mesures. Le modèle de la recombinaison introduit au chapitre 3 nous permet de prédire différents comportements pour les dépendances de σ_{ph} et de L_{amb} en fonction du taux d'illumination et de la densité de défauts. L'apparition de ces comportements dans notre modèle est gouvernée par la valeur du rapport des densités de porteurs libres (N_f/P_f). Ce rapport sera donc un paramètre clé pour interpréter nos observations expérimentales dans le cadre de notre modèle.

Dans le deuxième volet, nous présenterons en détails la technique SSPG (chapitre 4) ainsi que les résultats de nos mesures (chapitre 5). Nous verrons que sous certaines conditions, la technique de SSPG permet d'évaluer correctement la valeur de L_{amb} . Nous verrons que ces conditions sont remplies dans le a-Si:H illuminé. Les mesures simultanées de σ_{ph} et de L_{amb} fournissent le moyen d'évaluer expérimentalement le rapport des densités de porteurs libres photogénérés N_f/P_f ce paramètre sera un paramètre clé pour l'interprétation de nos observations expérimentales. Nous avons mesuré les variations de L_{amb} , σ_{ph} et b en

fonction du taux d'illumination, en fonction de la densité de défauts et en fonction de la présence (intentionnelle) d'impuretés (léger dopage). Nous verrons que les modèles phénoménologiques que nous avons introduits dans les chapitres 2 et 3 nous permettent d'interpréter avec succès la plupart de nos observations expérimentales.

En particulier, l'introduction de la notion de temps de recombinaison qui permet d'exprimer L_{amb}^2 en fonction du produit "mobilité de bande $\times$ temps de recombinaison" des porteurs libres minoritaires et qui permet d'exprimer σ_{ph} en fonction du produit "mobilité de bande $\times$ temps de recombinaison" des porteurs libres majoritaires s'est révélée être capitale pour l'interprétation des mesures dans le cadre de nos modèles. Nos modèles nous auront permis d'expliquer la plupart de nos observations. Notre approche est actuellement la seule qui permette une interprétation cohérente d'un aussi grand nombre de comportements expérimentaux comme nous les avons observés par les mesures de SSPG et de σ_{ph} .

2. LE TRANSPORT AMBIPOLAIRE

Dans le premier paragraphe de ce chapitre, nous allons introduire le modèle du transport utilisé pour nos calculs: le modèle "standard". Ce modèle permet de décrire le transport électronique dans le a-Si:H à l'aide des cinq équations classiques du transport, couramment utilisées dans le cas des semiconducteurs cristallins. Dans le deuxième paragraphe, nous allons décrire la procédure de linéarisation autour d'un point de travail qui nous permettra de calculer les longueurs caractéristiques du transport correspondantes aux valeurs propres du système linéarisé. Nous verrons dans quel cas la longueur de diffusion ambipolaire gouverne la distribution spatiale des porteurs. Grâce à notre approche linéaire, l'expression pour la longueur de diffusion ambipolaire que nous allons obtenir ne fait intervenir de modèle particulier ni pour la recombinaison des porteurs, ni pour la densité d'états localisés. Elle fait intervenir explicitement les mobilités de bande et les densités de porteurs libres plus des termes qui font intervenir implicitement l'effet des charges localisées sur le transport ambipolaire. Dans le troisième paragraphe, nous allons transformer cette expression de la longueur ambipolaire de manière à y faire intervenir les effets de charges localisées sous forme de coefficients qui seront mesurables expérimentalement. Finalement, dans le quatrième paragraphe, nous allons introduire l'expression de la photoconductivité (σ_{ph}) et celle qui permet de déduire le paramètre b (qui représente le rapport des produits "mobilité de bande $\times$ densité de porteurs libres" des deux types de porteurs) à partir des grandeurs mesurables L_{amb} et σ_{ph} .

Ainsi nous aurons établi, dans le cadre de notre modèle du transport, les expressions des deux grandeurs auxquelles nous aurons accès expérimentalement (la photoconductivité et la longueur de diffusion ambipolaire) ainsi que l'expression qui nous permettra d'évaluer b à partir de ces deux grandeurs.

2.1. Le modèle standard

Nous allons donner les origines du modèle standard pour le a-Si:H et les équations classiques du transport auxquelles il conduit.

2.1.1. Transport de charges dans le a-Si:H: le modèle standard

Le formalisme de Bloch, qui est celui qui a porté le plus de fruits pour décrire le transport électronique dans les solides cristallins, repose entièrement sur la périodicité de l'arrangement des atomes dans les cristaux. Dans ce formalisme, qui est l'outil formel qui a permis de décrire les propriétés physiques des solides, c'est la périodicité de l'arrangement atomique sur une distance infinie (on néglige les effets

de bord et les effets de taille finie) qui permet le développement de tout le formalisme. Malgré l'hypothèse de la périodicité sur un système infini, ce formalisme est adéquat pour décrire les propriétés physiques de la plupart des solides inorganiques réels, qui sont en général polycristallins (si la taille des cristaux qui les constituent est nettement supérieure à la maille élémentaire, et les joints de grain n'influencent pas les propriétés du solide).

Un solide à l'état amorphe se caractérise par l'absence de cet ordre à longue portée et par conséquent impose l'utilisation d'un formalisme différent pour la description de ses propriétés physiques. Dans le cas des solides inorganiques, l'état amorphe, qui est un état métastable, peut être obtenu en utilisant des techniques de fabrication permettant soit de refroidir très rapidement le matériau de sa phase liquide à une phase solide (viscosité $> 10^{14}$ poises) où l'arrangement des atomes de la phase liquide a été gelé, soit en utilisant des techniques de bombardement des atomes du matériau choisi sur un substrat froid (technologies de déposition de couches minces). C'est par une méthode de déposition de la deuxième catégorie, la méthode de la décharge luminescente à haute fréquence [Curtins *et al.* 1987], qu'ont été fabriquées les couches de a-Si:H que nous avons étudiées dans ce travail.

Pour expliquer l'observation expérimentale de l'existence d'une bande "interdite" optique dans les semiconducteurs amorphes, on utilise une approche "chimique". Dans cette approche, on considère que bien que l'ordre à longue distance ait disparu, il subsiste un ordre local dans l'arrangement des atomes, qui est déterminé par les propriétés chimiques des atomes. Ainsi, les atomes de Si tendent à se coordonner avec quatre proches voisins, afin de satisfaire à une minimisation locale de leur énergie d'interaction. Dans la description chimique, on considère des agrégats de quelques atomes ($\approx$ molécules). On considère que le cristal est construit en empilant soigneusement des agrégats d'atomes liés chimiquement, alors que le réseau amorphe est construit en empilant des agrégats de manière désordonnée. Les raies d'énergie correspondant à des états électroniques moléculaires s'élargissent pour donner des bandes d'énergie à cause de la proximité des molécules. La bande "interdite" optique dans le a-Si:H correspond, dans cette approche, à la différence d'énergie entre la bande correspondant à l'état liant et la bande correspondant à l'état antiliant des orbitales moléculaires de type sp^3 .

La description chimique des solides amorphes nécessite l'utilisation d'un modèle structurel pour le réseau. On peut montrer [Phillips 1979] qu'il n'est pas possible de créer un réseau d'agrégats empilés aléatoirement sans casser ou tordre un certain nombre de liaisons. Ainsi, le désordre va induire des défauts tels que des liaisons pendantes et des liaisons distordues. Les énergies des états électroniques

correspondant à ces liaisons seront supérieures à celles des liaisons moléculaires non-déformées. Elles se trouvent dans la bande d'énergie "interdite" (c.f. Figure 2.1).

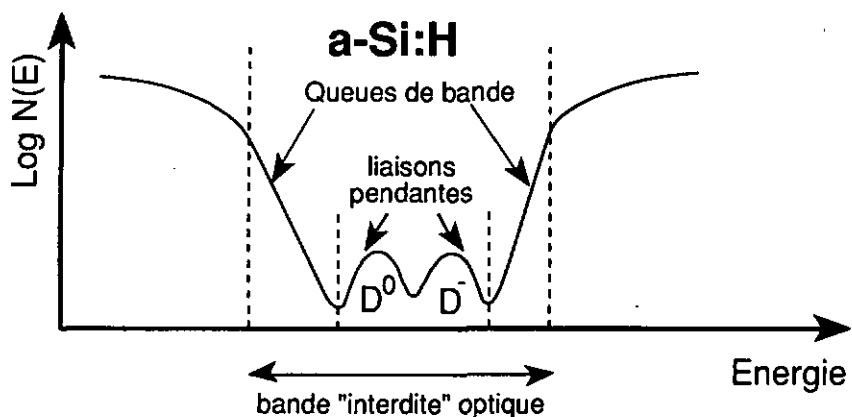


Figure 2.1: Densité des états électroniques $N(E)$ en fonction de leur énergie. Les défauts près du milieu de la bande "interdite" sont attribués à des liaisons pendantes. Les distributions décroissant exponentiellement à partir du bord des bandes (queues de bandes) sont associées à des liaisons tordues.

L'approche chimique permet donc d'expliquer la densité d'états électroniques, la structure électronique des défauts, ainsi que les propriétés optiques liées à l'existence d'une bande "interdite". Mais elle ne permet pas de traiter le transport de charges.

Par ailleurs, dans la description en électrons libres du transport de charge dans les solides cristallins, la fonction d'onde des électrons participant au transport est une combinaison linéaire d'ondes planes, délocalisées. [Anderson, 1958] a montré que des fortes variations aléatoires du potentiel dans un réseau périodique peuvent entraîner la localisation des fonctions d'ondes décrivant les électrons, c'est à dire que les électrons peuvent être localisés dans une région bornée de l'espace et ne pourront alors plus se déplacer sous l'effet d'un champ électrique. [Mott, 1967], [Cohen, Fritzsche et Ovshinsky, 1969] ont introduit le modèle des "seuils de mobilité": ils ont postulé l'existence de deux énergies de seuil séparant les états électroniques ne participant pas au transport des états participant au transport (c.f. Figure 2.2). On va considérer ces deux énergies comme les bords de la bande "interdite" pour le transport. Ces bords de bande correspondent approximativement

aux bords des bandes utilisées pour l'explication des propriétés optiques du a-Si:H dans l'approche chimique, et on parlera alors de la bande de conduction et de la bande de valence comme dans le cas des semiconducteurs cristallins.

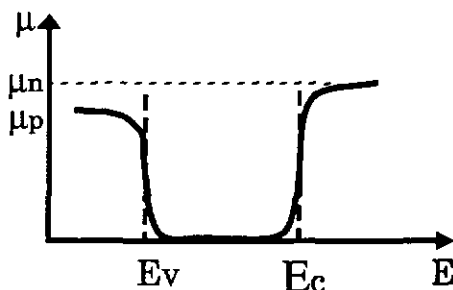


Figure 2.2: Représentation schématisée de la dépendance de la mobilité μ des porteurs (électrons "n" et trous "p") en fonction de leur état d'énergie. Dans l'intervalle d'énergie entre les deux énergies seuil de la mobilité, la mobilité nulle est associée avec la localisation des fonctions d'ondes décrivant les états électroniques dans cette gamme. Le bord des bandes est associé à l'énergie du seuil de mobilité, et on en parlera comme du bord de la bande de valence E_v et de conduction E_c comme dans les semiconducteurs cristallins.

L'utilisation du concept d'un seuil de mobilité abrupt, coïncidant avec le seuil de localisation des fonctions d'onde électroniques, a permis d'expliquer la plupart des mesures du transport possédant un comportement thermiquement activé dans les semiconducteurs amorphes [Overhof et Thomas, 1989]. Par contre, il est insuffisant voire même mis en doute pour expliquer certains traits particuliers du transport électronique dans les semiconducteurs amorphes. En particulier dans le a-Si:H, le préfacteur de la conductivité, l'anomalie de signe de l'effet Hall, et les mesures de transport à basse température ("hopping") requièrent d'autres approches théoriques qui sont plus élaborées, axées sur le traitement du désordre et les couplages phonons-électrons. Il existe un fossé entre le traitement habituel (phénoménologique) du transport utilisé pour l'interprétation des mesures et ces approches théoriques complexes. En effet, les propriétés du transport dans le a-Si:H à température ambiante sont généralement interprétées en utilisant des modèles phénoménologiques. Le "modèle standard" [Overhof et Thomas, 1989] est le plus couramment utilisé pour extraire les paramètres physiques qui décrivent le transport dans le a-Si:H. Dans cette approche on utilise le concept des seuils de

mobilité: on considère que seuls les porteurs libres (délocalisés) participent au transport de charge; ils sont caractérisés par leur mobilité de bande, postulée constante sur les quelques kT d'énergie dans la bande de conduction dans lesquels se trouvent la majorité des électrons libres (c.f. Figure 2.2). Les électrons et les trous localisés jouent seulement un rôle en tant que charges électro-statiques, dont il faudra tenir compte dans l'équation de Poisson. Ainsi, dans le modèle standard, le transport dans le a-Si:H pourra être décrit par les mêmes cinq équations classiques du transport telles qu'utilisées pour les semiconducteurs cristallins (Eqs. 2.1 à 2.5). L'effet du désordre, c'est à dire la localisation des porteurs, sera pris en compte dans l'équation de Poisson. Précisons que les porteurs localisés ne jouent pas tous le rôle de charges statiques. En effet, si un électron est localisé sur une liaison pendante, et que l'atome de silicium est neutre, il ne jouera aucun rôle dans le "modèle standard", au même titre qu'un électron dans une liaison de valence. Par contre, si un électron est localisé sur une liaison pendante et que sa présence rend l'atome de silicium négativement chargé par rapport au réseau, alors il aura un effet sur le champ local et par là sur les charges libres se déplaçant dans le réseau. C'est uniquement par cet effet que nous allons considérer les charges localisées dans les équations du transport.

2.1.2. Les équations du transport "dérive-diffusion"

Nous voulons décrire le transport dans le "modèle standard", dans le cas hors équilibre en régime stationnaire d'une couche de a-Si:H illuminée.

REMARQUE: Dans le cas du a-Si:H, aux taux d'illumination que nous utilisons dans nos mesures (1 à 100 mW/cm² de lumière dans le domaine visible), la photoconductivité σ_{ph} est 100 à 10⁵ fois supérieure à la conductivité dans l'obscurité. Ainsi, nous allons négliger les densités de porteurs libres à l'équilibre thermodynamique, et considérer uniquement les densités de porteurs libres photogénérés.

Les cinq équations décrivant le transport unidimensionnel des porteurs de charge libres photogénérés, sans gradients de température et sans champ magnétique sont les suivantes:

$$\frac{1}{e} j_n(x) = \mu_n^0 n_f(x) E(x) + D_n^0 \frac{dn_f(x)}{dx} \quad (2.1)$$

$$\frac{1}{e} j_p(x) = \mu_p^0 p_f(x) E(x) - D_p^0 \frac{dp_f(x)}{dx} \quad (2.2)$$

$$\frac{dE}{dx} = \frac{e}{c} \rho_{tot}(x) \quad (2.3)$$

$$0 = G_n(x) - R_n(n_f(x), p_f(x)) + \frac{1}{e} \frac{d}{dx} j_n(x) \quad (2.4)$$

$$0 = G_p(x) - R_p(n_f(x), p_f(x)) - \frac{1}{e} \frac{d}{dx} j_p(x) \quad (2.5)$$

où x est la variable spatiale.

Les solutions de ce système d'équations sont les fonctions $n_f(x)$, $p_f(x)$ (les densités de porteurs libres photogénérés (en unité de charge élémentaire)). $E(x) = E_0 + \Delta E(x)$ est le champ électrique total, c'est la somme du champ électrique extérieur E_0 (lorsqu'il n'y a pas de champ de polarisation) et du champ interne de couplage $\Delta E(x)$, $j_n(x)$ et $j_p(x)$ sont les courants électriques. $\rho_{tot}(x)$ est la densité de charge totale (en unité de charge élémentaire): $\rho_{tot}(x) = p_f(x) + p_{loc}(x) - n_f(x) - n_{loc}(x)$ où n_{loc} est la densité de charges négatives localisées et p_{loc} celle des charges positives localisées. Afin de résoudre le système, $\rho_{tot}(x)$ sera exprimée comme une combinaison linéaire des variations de n_f et de p_f autour d'un point de travail (c.f. 2.2.3).

Les coefficients constants intervenant dans le système sont l'unité de charge électronique e , la constante diélectrique relative ϵ , les mobilités de bande des électrons, respectivement des trous: μ_n^0 , μ_p^0 , les constantes de diffusion D_n^0 , D_p^0 . Ces derniers paramètres ne sont pas indépendants: ils peuvent être reliés par leurs relations d'Einstein respectives:

$$D_n^0 = \frac{kT}{e} \mu_n^0 \quad (2.6)$$

$$D_p^0 = \frac{kT}{e} \mu_p^0 \quad (2.7)$$

où k est la constante de Boltzmann et T la température absolue.

Les relations d'Einstein peuvent être dérivées des deux équations du courant ((2.1) et (2.2)) pour le cas de l'équilibre thermique, où $j_n = j_p = 0$ et où la densité de porteurs libres dans les bandes est décrite en utilisant une distribution de Maxwell-Boltzmann (cette dernière condition étant nécessaire pour obtenir le facteur kT/e). Ces relations ne pourront donc être valables que si la densité de porteurs libres (fermions) est faible par rapport à la densité d'états, ce qui est notre cas.

Et finalement, les derniers termes apparaissant dans ce système d'équations sont les taux de génération des électrons libres et des trous libres $G_n(x)$, $G_p(x)$ et les taux de recombinaison des électrons et des trous $R_n(n_f(x), p_f(x))$ et $R_p(n_f(x), p_f(x))$.

Expérimentalement, il existe plusieurs manières de générer des porteurs libres: on peut injecter un type de porteur à partir d'un contact, photogénérer des paires de porteurs libres avec de la lumière d'énergie à peu près égale à la bande "interdite" ou photogénérer des paires porteur libre-charge localisée si l'on utilise de la lumière d'énergie inférieure à la bande "interdite". Dans le cas particulier de la photogénération bande à bande, que nous allons considérer dans le cadre de notre travail, les porteurs libres sont générés par paires: $G_n = G_p = G(x)$ et donc dans le cas

stationnaires, ils recombinent par paires: $R_n = R_p = R(n_f(x), p_f(x))$. En condition stationnaire $\frac{d}{dx} j_n + \frac{d}{dx} j_p = 0$ et ainsi le courant total $j = j_n(x) + j_p(x) = \text{const}(\text{en } x)$.

Le système d'équations (2.1) à (2.5) ne peut pas être résolu analytiquement dans le cas général, même dans le cas cristallin où $n_{loc} = p_{loc} = 0$ et où $R(n_f(x), p_f(x))$ est une fonction linéaire de $n_f(x)$ et de $p_f(x)$. En effet, ce système d'équations présente deux non-linéarités dues aux produits de la densité de porteurs libres avec le champ électrique. De plus, la fonction $R(n_f(x), p_f(x))$ décrivant la recombinaison ne dépend pas, en général, linéairement de $n_f(x)$ et $p_f(x)$. C'est pourquoi ce système d'équations n'est résolu que pour des cas particuliers où l'on peut le simplifier, par exemple si le champ extérieur est élevé (cas de la dérive), ou si il est très petit (cas de la diffusion), ou encore en le linéarisant (perturbation autour d'un point de travail), et en négligeant de surcroît certains termes.

2.2. Le transport ambipolaire.

2.2.1. Plan du calcul.

Dans les paragraphes 2.2.2 et 2.2.3, nous allons linéariser le système d'équations (2.1) à (2.5). Puis en 2.2.4, nous allons calculer les longueurs caractéristiques apparaissant dans les solutions du système linéarisé pour le cas particulier de la diffusion lorsqu'on introduit des hypothèses supplémentaires concernant le matériau (cas de la diffusion dans un matériau "lifetime"). Dans ce cas nous verrons que l'une des deux longueurs caractéristiques qui apparaissent dans la réponse libre (c'est à dire dans les solutions $\Delta n_f(x)$ et $\Delta p_f(x)$ du système homogène linéarisé, sans l'excitation $G(x)$) est beaucoup plus grande que l'autre. La plus grande des deux longueurs caractéristiques est associée une solution du système homogène qui maintient la quasi-neutralité du matériau. C'est pour cette raison que nous parlerons de longueur caractéristique ambipolaire, notée L_{amb} . Remarquons que le terme quasi-neutralité signifie que des champs électriques locaux existent, mais à des échelles inférieures à celle de L_{amb} . A l'autre longueur caractéristique correspond une solution qui écarte les distributions de porteurs de la neutralité. Elle est donc liée à la formation de champs électriques locaux; c'est pourquoi nous l'appellerons $L_{dél}$. L'expression pour L_{amb} obtenue par nos calculs en 2.2.4 fait intervenir explicitement les mobilités de bande, les densités de porteurs libres au point de travail et deux grandeurs mesurables qui dépendent implicitement de l'effet des charges localisées.

Un calcul simplifié présenté en 2.2.5 permet d'illustrer les hypothèses implicites supplémentaires du calcul ambipolaire tel qu'il est couramment présenté

(par exemple, [Smith 1978]). En 2.2.6, nous montrerons ce que devient l'expression de L_{amb} dans le cas cristallin.

2.2.2. Linéarisation de la fonction de recombinaison.

Avant de linéariser le système d'équations (2.1) à (2.5), nous allons donner une image physique de l'effet ambipolaire. L'effet ambipolaire intervient lorsque le transport dépend des deux types de porteurs. Cet effet est dû au couplage entre ces deux types de porteurs via un champ électrique interne.

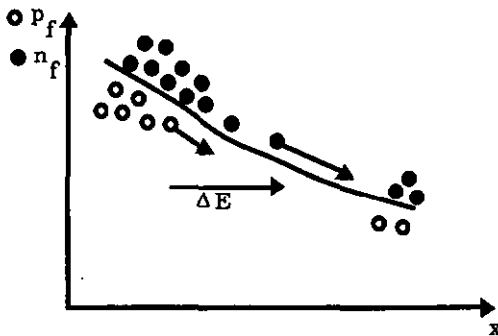


Figure 2.3: Diffusion ambipolaire: si les flux ($\mu_n^0 n_f$ et $\mu_p^0 p_f$) de porteurs diffusent sous l'effet d'un gradient de densité sont différents, un champ électrique local de couplage ΔE apparaît. Il contribue à augmenter le flux de diffusion le plus petit et à diminuer le flux de diffusion le plus grand. Le champ de couplage est local, et il peut être négligé à l'échelle d'une longueur de diffusion ambipolaire (condition de quasi-neutralité). Les porteurs diffusent ensemble, et on voit qu'à cette échelle, le transport ambipolaire est le transport d'une perturbation neutre de la densité de porteurs.

Dans les matériaux non-dopés (qu'ils soient cristallins ou non!), la densité de porteurs libres est faible. L'approximation $E_{local}(x)=0$, qui est utilisée pour la résolution des équations du transport dans les semiconducteurs cristallins extrinsèques, n'est plus valable a priori. Dans le cas de la diffusion (champ externe négligeable), si les deux flux de porteurs libres diffusent à cause d'un gradient de densité, imposé par une génération inhomogène, sont différents, il va y avoir apparition d'un champ local de couplage $\Delta E(x)$ entre les électrons et les trous (c.f. Figure 2.3). Son effet est de maintenir la neutralité du matériau à une échelle de distances plus grandes que la longueur de relaxation diélectrique. A partir de cette

échelle de distances, le transport sera toujours influencé par le gradient, mais s'effectuera dans des conditions de quasi-neutralité. Nous parlerons du transport ambipolaire lorsque celui-ci se fait dans des conditions de quasi-neutralité du matériau. Ainsi le transport ambipolaire est le transport d'une perturbation neutre de la densité de porteurs (c.f. Figure 2.3). L'effet ambipolaire peut être négligé dans les semiconducteurs dopés, où la densité des porteurs libres majoritaires est suffisamment élevée pour compenser instantanément un éventuel champ local, maintenant ainsi la neutralité du matériau.

Afin de décrire analytiquement le phénomène du transport ambipolaire, nous allons linéariser les équations du transport (Eqs. (2.1) à (2.5)). La linéarisation permet de calculer la réponse linéaire du système à une perturbation de la génération G autour d'un point de travail. Expérimentalement, il est en général facile de mesurer la réponse du système à une petite excitation superposée à une forte excitation continue de fond (soit G_B avec B pour "bias") fixant le point de travail, et ainsi de remplir expérimentalement les conditions qui permettront d'utiliser les résultats de l'approximation linéaire.

On va linéariser le système des équations du transport autour d'un point de travail fixé par une excitation de fond continue G_B en considérant le cas où :

- a) G_B est uniforme en x : $G(x) = G_B + \Delta G(x)$ avec $\Delta G(x) \ll G_B$
- b) Les densités de porteurs libres photogénérées par le fond continu N_f et P_f sont uniformes en x : $n_f(x) = N_f + \Delta n_f(x)$, $p_f(x) = P_f + \Delta p_f(x)$ avec $\Delta n_f \ll N_f$, $\Delta p_f(x) \ll P_f$.
- c) Le champ électrique est dû au fond continu: E_0 et constant (en x). Le champ interne $\Delta E(x)$ est assez petit pour qu'on puisse considérer qu'il dépend linéairement de $\Delta n_f(x)$ et de $\Delta p_f(x)$ (c.f. 2.2.3).
- d) ΔR est assez petit pour qu'on puisse admettre qu'il dépend linéairement de $\Delta n_f(x)$ et de $\Delta p_f(x)$:

$$\begin{aligned} R(n_f(x), p_f(x)) &= R_B(N_f, P_f) + \Delta R(\Delta n_f(x), \Delta p_f(x)) \\ &= R_B + \left. \frac{\partial R}{\partial n_f} \right|_{R_B} \Delta n_f(x) + \left. \frac{\partial R}{\partial p_f} \right|_{R_B} \Delta p_f(x) \end{aligned} \quad (2.8)$$

et l'on définit:

$$\frac{1}{\tau'_n} = \left. \frac{\partial R}{\partial n_f} \right|_{R_B} \quad \text{et} \quad \frac{1}{\tau'_p} = \left. \frac{\partial R}{\partial p_f} \right|_{R_B} \quad (2.8')$$

Comme à l'état stationnaire $R_B = G_B$, les équations de continuité (Eqs. (2.4) et (2.5)) linéarisées sont :

$$0 = \Delta G(x) - \left(\frac{\Delta n_f(x)}{\tau'_n} + \frac{\Delta p_f(x)}{\tau'_p} \right) + \frac{1}{e} \frac{d}{dx} \Delta j_n(x) \quad (2.9)$$

$$0 = \Delta G(x) - \left(\frac{\Delta n_f(x)}{\tau'_n} + \frac{\Delta p_f(x)}{\tau'_p} \right) - \frac{1}{e} \frac{d}{dx} \Delta j_p(x) \quad (2.10)$$

Réécrivons les équations du courant (ci-après, nous allons omettre la notation des dépendances en x):

$$\frac{1}{e} j_n = \frac{1}{e} (j_n + \Delta j_n) = \mu_n^0 (N_f + \Delta n_f) (E_0 + \Delta E) + D_n^0 \frac{d\Delta n_f}{dx} \quad (2.11)$$

$$\frac{1}{e} j_p = \frac{1}{e} (j_p + \Delta j_p) = \mu_p^0 (P_f + \Delta p_f) (E_0 + \Delta E) - D_p^0 \frac{d\Delta p_f}{dx} \quad (2.12)$$

on les linéarise en négligeant les termes quadratiques en Δ et autres puissances supérieures:

$$\frac{1}{e} \Delta j_n = \mu_n^0 N_f \Delta E + \mu_n^0 \Delta n_f E_0 + D_n^0 \frac{d\Delta n_f}{dx} \quad (2.13)$$

$$\frac{1}{e} \Delta j_p = \mu_p^0 P_f \Delta E + \mu_p^0 \Delta p_f E_0 - D_p^0 \frac{d\Delta p_f}{dx} \quad (2.14)$$

Tout l'effet des charges localisées sur le transport ambipolaire se manifestera par l'équation de Poisson (terme ΔE) où elles interviennent. Nous allons traiter cet effet dans le paragraphe suivant.

REMARQUE: Il est possible de réécrire le système d'équations (2.1) à (2.5) en changeant de variables, c'est à dire en utilisant les densités de porteurs totaux (notés avec $*$: $n^* = n_f + n_{loc}$ et $p^* = p_f + p_{loc}$) (c.f. Thèse J. Hubin) à la place des densités de porteurs libres (n_f et p_f). Ce changement de variable nécessite l'introduction des concepts de mobilités effectives et de constantes de diffusion effectives. L'avantage de cette dernière notation est de simplifier l'expression de $\Delta E(x)$ et de mettre clairement en évidence le rôle des charges localisées et les stades auxquels on utilise la condition qu'au point de travail (illumination uniforme) le matériau est neutre ($N^* = P^*$). En effet, dans notre système, on ne peut pas déduire une relation supplémentaire qui relie N_f , P_f et d'autres paramètres de notre système. Son désavantage est faire disparaître les grandeurs physiques que sont les mobilités de bandes et les densités de porteurs libres.

S'il existe une application bijective entre les densités de porteurs totales ($n^* = f_1(n_f, p_f)$ et $p^* = f_2(n_f, p_f)$) et les densités de porteurs libres ($n_f = g_1(n^*, p^*)$ et $p_f = g_2(n^*, p^*)$), les solutions des deux systèmes d'équations seront équivalentes dans les deux types de variables. Dans certains cas particuliers, il n'existe pas d'application bijective entre les densités de porteurs totaux et celles des porteurs libres. Le cas où la neutralité est maintenue par les charges localisées sur les liaisons pendantes (couches dégradées) en est un exemple. Dans ce cas, il est plus indiqué et plus simple d'utiliser l'écriture en porteurs libres car certains termes apparaissant dans le traitement avec l'écriture en porteurs totaux ne sont plus définis.

2.2.3. Linéarisation de l'Eq. de Poisson et effet des charges localisées sur le transport ambipolaire

A ce stade des calculs, venons-en à l'équation de Poisson. Avant de donner le traitement formel de l'effet des charges localisées sur le transport ambipolaire, nous allons considérer l'exemple du a-Si:H non-dopé pour se faire une image de l'effet de charges localisées sur le champ électrique local. Nous devons considérer les différents types de charges statiques qui participent au champ électrique. Dans le cas du a-Si:H non-dopé, ce sont les paires de porteurs libres plus les atomes chargés (liaisons pendantes chargées plus queues de bandes):

$$p_f + p_t + \rho_{db}^+ - n_f - n_t - \rho_{db}^- = \rho_{tot} \quad (2.15)$$

où p_t est la densité de charges positives localisées dans la queue de bande de valence, ρ_{db}^+ est la densité de liaisons pendantes chargées positivement, n_t est la densité de charges négatives localisées dans la queue de bande de conduction et ρ_{db}^- est la densité de liaisons pendantes chargées négativement.

Dans le cas du a-Si:H dopé, il faudrait aussi tenir compte des charges des atomes dopants activés:

$$p_f + p_t + \rho_{db}^+ + \rho_{don} - n_f - n_t - \rho_{db}^- - \rho_{acc} = \rho_{tot} \quad (2.16)$$

où ρ_{don} est la densité d'atomes donneurs ionisés (chargés positivement par rapport au réseau) et ρ_{acc} la densité d'atomes accepteurs ionisés (chargés négativement par rapport au réseau) (en unité de charge élémentaire).

Dans la suite de nos calculs, nous allons traiter en général l'effet des charges localisées, et ainsi, nous n'allons pas utiliser explicitement les équations (2.15) ou (2.16): la forme des résultats de nos calculs (Eqs. 2.32 et 2.33) ne dépendront pas d'un choix particulier de la nature des charges localisées.

La condition sur le point de travail (illumination de fond uniforme) implique la condition $E_0 = \text{const}$, $\rho_{totB} = 0$ (le matériau est neutre). Ainsi, l'équation de Poisson devient:

$$\frac{d\Delta E}{dx} = \frac{e}{\epsilon} \Delta \rho_{tot}(x) \quad (2.17)$$

$$\Delta \rho_{tot}(x) = \Delta p_f - \Delta n_f + \Delta \rho_{loc}(x) = \Delta p_f(x) + \Delta \rho_{loc}^+(x) - \Delta n_f(x) - \Delta \rho_{loc}^-(x).$$

$$(2.18)$$

où $\Delta \rho_{loc}$ est la densité de charges localisées et $\Delta \rho_{loc}^+$ est la densité de charges localisées chargées positivement et $\Delta \rho_{loc}^-$ la densité des charges localisées chargées négativement.

On voit ici que le champ de couplage ambipolaire ΔE va contenir des contributions non seulement des porteurs libres, mais aussi des charges localisées.

Si $\Delta\rho_{loc} = 0$, ΔE ne sera dû plus qu'à des variations locales de $\Delta\rho_f - \Delta n_f$. Cette hypothèse nous ramène au cas cristallin, car dans ce cas, il n'y a pas de charges localisées, et le champ de couplage est dû uniquement à des variations locales de $\Delta\rho_f - \Delta n_f$ (c.f. 2.2.6).

Dans notre modèle du transport nous avons considéré que seuls les porteurs libres ont une mobilité non-nulle, les charges localisées ne peuvent pas se déplacer. Ainsi, seuls les porteurs libres peuvent se déplacer (sous l'effet de la diffusion) et causer des variations spatiales de $\Delta\rho_{tot}$. Mais comme la densité de charges localisées est déterminée par les trafics (capture et réémission) des porteurs libres (c.f. Figure 2.4), les variations spatiales de $\Delta\rho_f$ et Δn_f vont entraîner des variations spatiales importantes des densités de charges localisées. Comme nous le verrons dans le chapitre 3, on a dans le a-Si:H que $\Delta\rho_{loc} \propto \Delta n_f$, et $\Delta\rho_{loc} \propto \Delta\rho_f$. Dans ce cas, la valeur du champ de couplage ΔE sera déterminée par la densité de charges localisées (c.f. Eq. 2.18).

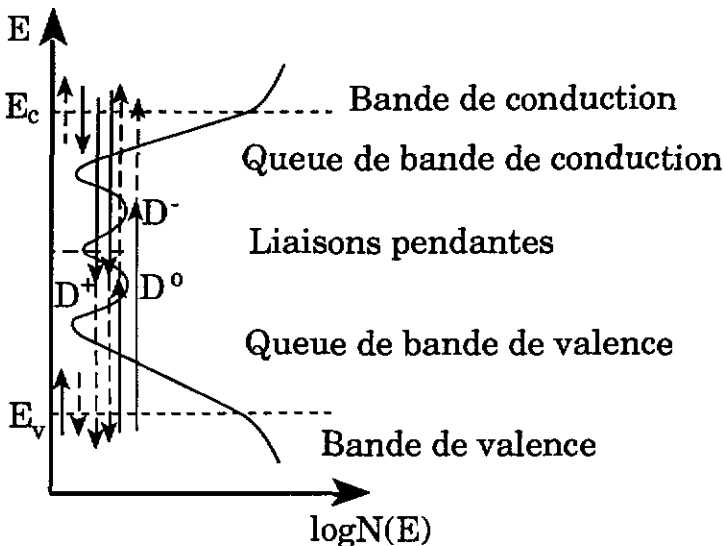


Figure 2. 4: Illustration des trafics possibles des porteurs libres sur les états localisés. Par ces trafics (émissions thermiques en traits tillés et captures en traits pleins), les densités de charges localisées sont fonction des densités de charges libres et inversement. Il faut noter que les occupations des liaisons pendantes sont fonctions de n_f et de p_f , alors que les densités de charges localisées dans les queues de bandes ne sont fonctions que du type de porteur de la bande correspondante.

Pour étudier de manière générale l'effet des charges localisées sur le champ de couplage $\Delta E(x)$, nous allons linéariser la dépendance de la densité totale de charges ρ_{tot} en fonction des densités de porteurs libres:

$$\Delta \rho_{tot}(x) = \left. \frac{\partial \rho_{tot}(n_f, p_f)}{\partial p_f} \right|_{p_f} \Delta p_f(x) + \left. \frac{\partial \rho_{tot}(n_f, p_f)}{\partial n_f} \right|_{n_f} \Delta n_f(x) \quad (2.19)$$

En définissant ζ_p et ζ_n comme:

$$\frac{1}{\zeta_p} = \left. \frac{\partial \rho_{tot}(n_f, p_f)}{\partial p_f} \right|_{p_f} \quad \text{et} \quad \frac{1}{\zeta_n} = - \left. \frac{\partial \rho_{tot}(n_f, p_f)}{\partial n_f} \right|_{n_f} \quad (2.20)$$

l'expression de l'équation de Poisson devient:

$$\frac{d\Delta E(x)}{dx} = \frac{e}{\epsilon} \left(\frac{1}{\zeta_p} \Delta p_f(x) - \frac{1}{\zeta_n} \Delta n_f(x) \right) \quad (2.21)$$

Les facteurs ζ_p et ζ_n expriment la dépendance de la densité des charges localisées en fonction des variations des densités de porteurs libres autour du point de travail.

Par exemple, dans le cas du a-Si:H non-dopé comme illustré dans l'équation (2.15) et à la Figure 2.4, on a que:

$$\rho_{tot} = p_f + p_t + \rho_{db}^+ - \rho_{db}^- - n_f - n_t \quad (2.22)$$

$$\frac{1}{\zeta_p} = \frac{\partial p_f}{\partial p_f} + \frac{\partial p_t}{\partial p_f} + \frac{\partial \rho_{db}^+}{\partial p_f} - \frac{\partial \rho_{db}^-}{\partial p_f} - 0 - 0 \quad (2.23)$$

$$\frac{1}{\zeta_n} = -0 - 0 - \frac{\partial \rho_{db}^+}{\partial n_f} + \frac{\partial \rho_{db}^-}{\partial n_f} + \frac{\partial n_f}{\partial n_f} + \frac{\partial n_t}{\partial n_f} \quad (2.24)$$

REMARQUE: En général les facteurs ζ_p et ζ_n sont fonctions des deux densités de porteurs (n_f et p_f) parce que $\Delta \rho_{tot}$ n'est pas seulement fonction de la densité d'un seul des deux types de porteurs libres. Nous allons voir au chapitre 3 en particulier que ρ_{db}^+ et ρ_{db}^- sont fonction de n_f et de p_f (c.f. aussi la Figure 2.4). Si l'on avait considéré uniquement l'effet des charges localisées dans les queues de bandes (comme ce qui avait été fait jusqu'alors [Ritter *et al.* 1988] et [Hubin *et al.* 1989]), les facteurs ζ_p et ζ_n ne seraient fonction que d'un seul type de porteurs, car les densités de charges localisées dans les queues de bandes ne sont fonctions que de la densité d'un seul des porteurs libres. L'équation (2.21) est importante car elle sera responsable du couplage des deux équations différentielles de notre système linéarisé (Eqs. (2.27) et (2.28)).

2.2.4. Calcul des longueurs caractéristiques pour la diffusion.

Afin de calculer les longueurs caractéristiques pour la diffusion, on néglige à cette étape les termes de dérive ($\mu_n^0 \Delta n_f E_0$ et $\mu_p^0 \Delta p_f E_0$) dans (2.13) et (2.14):

$$\frac{1}{e} \Delta j_n = \mu_n^0 N_f \Delta E + D_n^0 \frac{d\Delta n_f}{dx} \quad (2.25)$$

$$\frac{1}{e} \Delta j_p = \mu_p^0 P_f \Delta E - D_p^0 \frac{d\Delta p_f}{dx} \quad (2.26)$$

En remplaçant (2.21) dans ces équations, on obtient nos équations du courant linéarisées pour le cas de la diffusion. En les remplaçant dans les équations de continuité (2.9) et (2.10), on arrive au système d'équations différentielles linéaires couplées suivantes:

$$\left(\mu_n^0 N_f \frac{e}{\epsilon \zeta_n} - \frac{1}{\tau_p} \right) \Delta p_f - \left(\mu_n^0 N_f \frac{e}{\epsilon \zeta_n} + \frac{1}{\tau_n} \right) \Delta n_f + D_n^0 \frac{d^2}{dx^2} \Delta n_f = -\Delta G \quad (2.27)$$

$$\left(\mu_p^0 P_f \frac{e}{\epsilon \zeta_n} - \frac{1}{\tau_n} \right) \Delta n_f - \left(\mu_p^0 P_f \frac{e}{\epsilon \zeta_p} + \frac{1}{\tau_p} \right) \Delta p_f + D_p^0 \frac{d^2}{dx^2} \Delta p_f = -\Delta G \quad (2.28)$$

Le couplage de ces deux équations est dû au couplage introduit par (2.21). Si l'on avait considéré seulement les charges localisées dans les queues de bandes, les deux équations obtenues à ce stade seraient découplées (c.f. [Ritter *et al.* 1988] et [Hubin *et al.* 1989]).

Nous allons nous contenter ici de calculer les longueurs caractéristiques du système homogène (on pose $\Delta G=0$ dans les Eqs. (2.27) et (2.28)). Les inverses des carrés des deux longueurs caractéristiques sont les zéros de l'équation caractéristique. Elles tendent vers des expressions simplifiées dans le cas où il existe certaines relations d'ordre entre les paramètres définissant notre système linéarisé. Nous ne considérerons que le cas où les deux types de relations suivantes sont vérifiées:

$$\frac{1}{\zeta_n} > \sqrt{\frac{D_p^0}{D_n^0}} + \sqrt{\frac{D_n^0}{D_p^0}} \quad \text{et} \quad \frac{1}{\zeta_p} > \sqrt{\frac{D_p^0}{D_n^0}} + \sqrt{\frac{D_n^0}{D_p^0}} \quad (2.29.a)$$

$$T_d \ll \tau_0 \quad (2.29.b)$$

où

$$\frac{1}{T_d} = \frac{e}{\epsilon} (\mu_n^0 N_f + \mu_p^0 P_f) \quad (2.30)$$

$$\frac{1}{\tau_0} = \frac{1}{\tau_p} \frac{1}{\zeta_n} + \frac{1}{\tau_n} \frac{1}{\zeta_p} \quad (2.31)$$

La condition (2.29.a) est caractéristique du a-Si:H. En effet, le rapport des coefficients de diffusion (qui peut être réécrit comme le rapport des mobilités de

bande (relation d'Einstein)) est de l'ordre de 20 (c.f. discussion chapitre 5); et la variation de la densité de porteurs libres photogénérés est toujours plus petite que celle des charges localisées (c.f. par exemple Eqs. 3.36 et 3.37). La condition (2.29.b) est appelée condition "lifetime" [Hubin *et al.* 1989]. Elle est plus délicate à vérifier que la condition (2.29.a). Les grandeurs intervenant dans la condition lifetime sont le temps de relaxation diélectrique T_d et un temps caractéristique τ_0 . T_d est le temps caractéristique qui gouverne l'écrantage d'un champ électrique local. Il peut être évalué à partir de la mesure de la photoconductivité σ_{ph} , alors que τ_0 devrait être évalué à partir d'une autre mesure. Les techniques de mesure utilisées pour évaluer des temps caractéristiques sont des techniques transitoires et il est nécessaire de vérifier si la définition de τ_0 telle qu'elle est donnée par l'Eq.(2.31) peut être déduite correctement de la valeur mesurée. Néanmoins, jusqu'à présent, le système d'équations du transport était écrit en termes de porteurs totaux. L'expression de la condition lifetime fait alors intervenir un autre temps caractéristique: τ_0^* . Ritter *et al.* ([Ritter *et al.* 1988]) ont montré par une mesure directe de τ_0^* que la condition lifetime (en porteurs totaux) est remplie dans le a-Si:H. Dans les deux écritures du système d'équations, la condition lifetime implique que la plus grande des deux longueurs caractéristiques gouverne une distribution de porteurs quasi-neutre (voir ci-après).

REMARQUE: Dans les chapitres suivants, nous définirons plusieurs temps caractéristiques (temps de capture, temps de recombinaison). On peut montrer en utilisant la définition des temps de recombinaison des porteurs libres (τ_n^R et τ_p^R) que dans un matériau neutre à l'état stationnaire $\tau_0 = \zeta_p \tau_n^R$ et $\tau_0 = \zeta_n \tau_p^R$.

Lorsque les deux conditions (2.29) sont remplies, on peut montrer que:

- Les deux longueurs caractéristiques du système homogène (Eqs. (2.27) et (2.28) avec $\Delta G=0$) sont données par:

$$L_{amb}^2 = \frac{kT}{e} \mu_n^0 \mu_p^0 \left(\frac{P_f \frac{1}{\zeta_p} + N_f \frac{1}{\zeta_n}}{N_f \mu_n^0 + P_f \mu_p^0} \right) \tau_0 \quad (2.32)$$

$$L_{diel}^2 = \frac{kT}{e} T_d \frac{\zeta_n \zeta_p (\sqrt{N_f P_f} \mu_n^0 + \sqrt{P_f N_f} \mu_p^0)^2}{\zeta_n (\mu_n^0 + \mu_p^0 P_f / N_f) + \zeta_p (\mu_n^0 N_f / P_f + \mu_p^0)} \quad (2.33)$$

- $L_{amb} \cdot L_{diel}$. Cette inégalité correspond au fait que les porteurs libres en excès dus à une génération ponctuelle diffusent, avant de recombiner, sur une distance beaucoup plus grande que celle sur laquelle se manifestent les effets de champ local.

- La solution propre du système homogène associée à L_{amb} remplit la condition de quasi-neutralité: $\Delta n_f / \Delta p_f = \zeta_n / \zeta_p$ (c.f. Eq. 2.19).

Il est important de noter que notre calcul montre qu'il existe toujours deux longueurs caractéristiques qui gouvernent le transport dans un matériau "lifetime".

Dans la suite, nous parlerons de condition de quasi-neutralité (ou condition ambipolaire) lorsque la mesure n'est influencée que par L_{amb} (on peut négliger les effets de L_{diel}) (c.f. Figure 2.5).

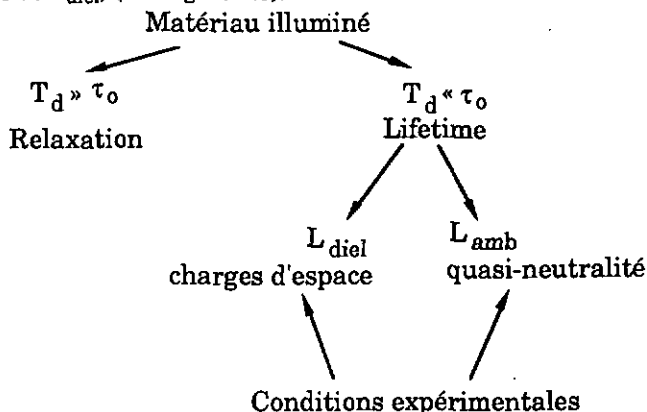


Figure 2.5: Condition "lifetime" dépendant des propriétés du matériau (illuminé) et condition de quasi-neutralité dépendant des conditions de mesure: dans un matériau de type "lifetime" on peut, s'imaginer des conditions expérimentales où L_{diel} influence la mesure.

REMARQUE: Pour une discussion plus détaillée des conditions sous lesquelles les valeurs propres et les vecteurs propres du système d'équations différentielles deviennent la longueur de diffusion ambipolaire et le vecteur propre associé à la condition de neutralité, se référer à la thèse de J. Hubin (qui utilise l'écriture en porteurs totaux).

L'expression (2.32) pour L_{amb} n'est pas utilisable telle quelle pour l'interprétation des mesures car elle fait intervenir les paramètres ζ_n et ζ_p qui ne sont pas mesurables. Nous allons la transformer en introduisant la relation $\zeta_n/\zeta_p = dn_f/dp_f$ dans (2.32). En utilisant (2.8), on trouve une expression qui fait intervenir les dérivées dp_f/dR_B et dn_f/dR_B : ce sont les dérivées qui expriment la variation de n_f et de p_f avec le taux de recombinaison au point de travail. Comme R_B est constant en fonction de x (uniforme dans l'espace), on peut utiliser l'égalité $R_B = G_B$, ce qui nous donne:

$$L_{amb}^2 = \frac{kT}{e} \frac{\mu_n^0 \mu_p^0}{\mu_n^0 N_f + \mu_p^0 P_f} \left(P_f \frac{dN_f}{dG} \Big|_{G_B} + N_f \frac{dP_f}{dG} \Big|_{G_B} \right) \quad (2.34)$$

Les dérivées apparaissant dans l'Eq. (2.34) expriment comment les densités de porteurs libres (N_f et P_f) varient avec le point de travail (G_B) qui, rappelons-le sont uniformes (constant avec x). On peut réécrire (2.34) comme:

$$L_{amb}^2 = \frac{kT}{e} \frac{\mu_n^0 \mu_p^0}{\mu_n^0 N_f + \mu_p^0 P_f} \left(P_f \frac{\Delta N_f}{\Delta G_B} + N_f \frac{\Delta P_f}{\Delta G_B} \right) \quad (2.35)$$

L'expression (2.34) est une expression générale de la longueur de diffusion ambipolaire en termes de porteurs libres, sur laquelle reposera l'interprétation de nos mesures. Elle fait intervenir les mobilités de bande et les densités de porteurs libres fixées par le point de travail N_f et P_f . L'effet des charges localisées sur le transport ambipolaire est rendu implicitement par les termes dN_f/dG_B et dP_f/dG_B sont mesurables indépendamment (voir au paragraphe 2.3).

En termes d'unités, l'expression (2.34) pour L_{amb} fait intervenir le facteur kT/e (V) et le produit d'une mobilité ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) avec un temps caractéristique; en effet, l'unité des termes dN_f/dG_B , dP_f/dG_B est un temps: $\text{cm}^{-3}/(\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}) = \text{s}$. Au chapitre 3, nous allons définir ce temps caractéristique comme étant le temps de recombinaison.

L'expression (2.34) est générale dans le sens où nous n'avons pas introduit de modèle particulier, ni pour les charges localisées (voir Eq.(2.21)), ni pour la recombinaison (voir Eq.(2.8)). Sa validité ne dépend que de celle des hypothèses que nous avons introduites pour le traitement du transport. Par la suite, nous allons introduire un modèle particulier pour la densité d'états et pour la recombinaison (chapitre 3). Ce modèle nous permettra de relier L_{amb} (via N_f , P_f , dN_f/dG_B et dP_f/dG_B) aux paramètres de la densité d'états (densité de centres de recombinaison, densité d'états localisés). Finalement, ces modèles nous permettront d'interpréter les observations expérimentales, dans lesquelles certains des paramètres intervenant dans le modèle ont été variés (chapitre 5).

On voit que si $N_f \gg P_f$ (ce qui est généralement le cas dans les couches de a-Si:H non-dopées recuites et dopées n) alors:

$$L_{amb}^2 \propto \frac{P_f}{G_B} \quad (2.36)$$

De la même manière, si $P_f \gg N_f$ (ce qui est le cas dans les couches dopées p), on voit que

$$L_{amb}^2 \propto \frac{N_f}{G_B} \quad (2.37)$$

Ce sont les porteurs libres minoritaires qui dominent la diffusion ambipolaire.

REMARQUE:

- Le champ extérieur E_0 à partir duquel la contribution de la dérive devient importante peut être calculé en remplaçant les équations (2.13) et (2.14) dans l'équation de continuité linéarisée. On obtient alors le système d'équations différentielles couplées pour le cas général où dérive et diffusion apparaissent (Pour le calcul détaillé, le lecteur peut se référer à [Hubin *et al* 1989], où ce calcul est donné, mais dans le cas où l'effet des liaisons pendantes n'a pas été considéré). On montre alors qu'on pourra négliger les effets du champ électrique sur la distribution spatiale des porteurs pour autant que:

$$E_0 \ll \frac{kT}{e} \frac{1}{L_{amb}} \quad (2.38)$$

2.2.5. Calcul simplifié de la longueur de diffusion ambipolaire.

Il est possible de calculer de manière simplifiée l'expression pour L_{amb} [Smith 1978], mais l'hypothèse de quasi-neutralité n'y est pas explicite, et on ne voit pas apparaître la longueur diélectrique. Dans ce calcul, on évite de se préoccuper directement de l'expression du champ de couplage ambipolaire $\Delta E(\Delta n_f, \Delta p_f)$.

En remplaçant les équations du courant (2.25) et (2.26) dans les équations de continuité (2.9) et (2.10) (où on garde ΔR à la place de le remplacer par l'Eq. (2.8)), on obtient:

$$0 = \Delta G - \Delta R + \mu_n^0 N_f \frac{d\Delta E}{dx} + D_n^0 \frac{d^2 \Delta n_f}{dx^2} \quad (2.40)$$

$$0 = \Delta G - \Delta R + \mu_p^0 P_f \frac{d\Delta E}{dx} - D_p^0 \frac{d^2 \Delta p_f}{dx^2} \quad (2.41)$$

En multipliant (2.40) par $\mu_p^0 P_f$ et (2.41) par $\mu_n^0 N_f$, (c'est à cette étape que l'on introduit implicitement la condition de quasi-neutralité, car P_f et N_f ne peuvent pas varier indépendamment, ils sont reliés par la condition de neutralité), et en introduisant la relation d'Einstein entre les coefficients de diffusion et les mobilités, on réduit le système (2.40)-(2.41) à une équation différentielle où le terme ΔE a disparu:

$$0 = \Delta G - \Delta R + \frac{kT}{e} \frac{\mu_n^0 \mu_p^0}{\mu_n^0 N_f + \mu_p^0 P_f} (P_f \frac{d^2 \Delta n_f}{dx^2} + N_f \frac{d^2 \Delta p_f}{dx^2}) \quad (2.42)$$

L'équation (2.42) est l'équation de la diffusion ambipolaire. Elle aura un sens pour autant que N_f et P_f soient reliées par la condition de neutralité. Les solutions de cette équation ont la forme:

$$\Delta n_f(x) = \Delta n_f e^{\pm(x/L_{amb})} \text{ et } \Delta p_f(x) = \Delta p_f e^{\pm(x/L_{amb})} \quad (2.43)$$

et en posant que $\Delta R = \Delta G$ (condition stationnaire) on trouve finalement l'expression pour L_{amb} :

$$L_{amb}^2 = \frac{kT}{e} \frac{\mu_n^0 \mu_p^0}{\mu_n^0 N_f + \mu_p^0 P_f} \frac{P_f \Delta n_f + N_f \Delta p_f}{\Delta G} \quad (2.44)$$

Cette expression est identique à (2.35).

Au cours de ce calcul, le stade auquel la condition de quasi-neutralité est posée n'apparaît pas clairement, et on ne voit pas apparaître la longueur caractéristique de relaxation diélectrique. Nous l'avons cependant donné, car c'est le type de calcul qu'on peut trouver dans les livres [Smith 1978], et pour montrer l'avantage de notre calcul complet qui montre l'existence des deux longueurs caractéristiques.

2.2.6. Cas du transport ambipolaire dans les semiconducteurs cristallins.

Dans le cas des semiconducteurs cristallins intrinsèques, il n'y a pas de charges localisées, et le champ de couplage est donné par:

$$\frac{d\Delta E}{dx} = \frac{e}{\epsilon} (\Delta p_f(x) - \Delta n_f(x)) \quad (2.45)$$

On va introduire cette expression dans (2.25) et (2.26). Avec la condition ambipolaire $\Delta n_f = \Delta p_f$, on a pour ΔR (2.8): $\Delta R = (\Delta n_f / \tau_n') + (\Delta p_f / \tau_p') = \Delta n_f (1/\tau_n' + 1/\tau_p')$. En définissant $1/\tau = (1/\tau_n' + 1/\tau_p')$, on a que $\tau = \Delta n_f / \Delta R$. Avec la condition d'ambipolarité, $\Delta n_f / \Delta G = \Delta p_f / \Delta G = \tau$, on trouve finalement que:

$$L_{amb}^2 = kT/e \frac{\mu_p^0 \mu_n^0}{\mu_p^0 + \mu_n^0} 2\tau \quad (2.46)$$

[Smith, 1978] obtient le même résultat.

2.3. Effets des charges localisées dans l'expression pour L_{amb} .

Nous allons transformer l'expression pour L_{amb} :

$$L_{amb}^2 = \frac{kT}{e} \frac{\mu_n^0 \mu_p^0}{\mu_n^0 N_f + \mu_p^0 P_f} \left(P_f \frac{dN_f}{dG_B} \Big|_{G_B} + N_f \frac{dP_f}{dG_B} \Big|_{G_B} \right) \quad (2.47)$$

en une expression faisant intervenir des grandeurs mesurables à la place des coefficients dN_f/dG_B et dP_f/dG_B (qui sont évalués en $G=G_B$). Dans le cadre de ce paragraphe, les dépendances en fonction de G que nous allons considérer seront toujours les dépendances en fonction du point de travail homogène dans l'espace ($G=G_B$). Pour cette transformation nous aurons besoin de l'expression de la photoconductivité σ_{ph} qui est simplement donnée par:

$$\sigma_{ph} = e \mu_n^0 N_f + e \mu_p^0 P_f \quad (2.48)$$

Nous allons utiliser l'observation expérimentale de la dépendance en lois de puissance de la photoconductivité (σ_{ph}) et L_{amb}^2 en fonction de G_B . Dans le cas où $N_f \gg P_f$ (cas habituel du a-Si:H non-dopé recuit), la variation en loi de puissance $\sigma_{ph} \propto G_B^\gamma$ peut être attribuée à celle de N_f (c.f. Eq. 2.48), et celle de L_{amb}^2 à celle de P_f/G_B (c.f. Eq. 2.36). Ainsi, on peut admettre que les densités de porteurs libres varient en suivant des lois de puissance de G_B .

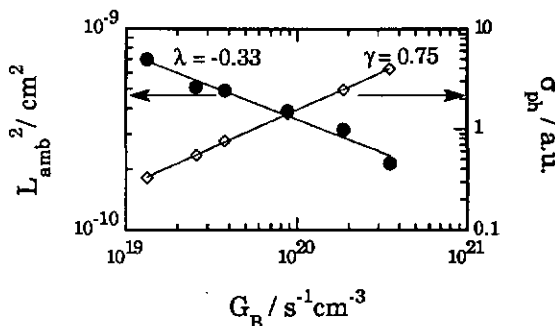


Figure 2.6: Mesure de la dépendance de σ_{ph} et L_{amb}^2 en fonction du taux de génération G_B (échantillon A120291, non-dégradé, lumière laser 647.1nm). $\sigma_{ph} \propto (G_B)^\gamma$ et $L_{amb}^2 \propto (G_B)^\lambda$

Nous verrons au chapitre 3 comment l'effet de la variation de G_B sur la densité de charges localisées se manifeste au niveau des densités de porteurs libres par une dépendance non-linéaire en G_B (c.f. Figure 2.6). Nous allons seulement noter ici que l'observation de variations en lois de puissance de $N_f(G_B)$ et de $P_f(G_B)$ fait intervenir implicitement les charges localisées.

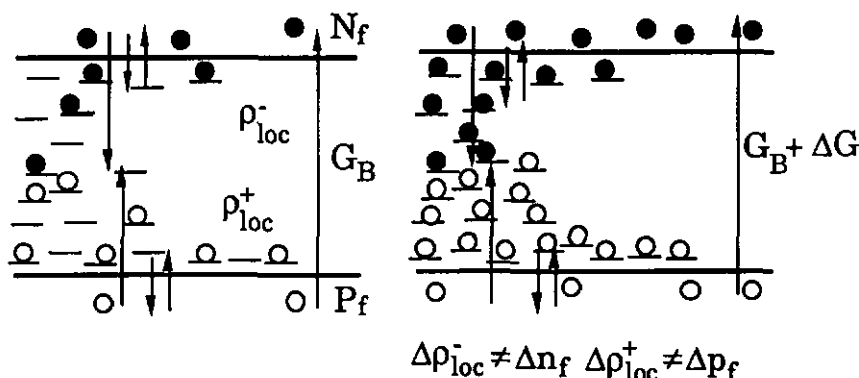


Figure 2.7: Si on varie G_B , la densité de charges localisées et celle des porteurs libres varie. Dans cet exemple, la variation de la densité de charges localisées est plus grande que celle des densités des porteurs libres.

D'une manière générale, on peut définir les facteurs v_p , v_n , γ_n^* et γ_p^* :

$$v_p = \frac{G_B}{P_f} \frac{dP_f}{dG_B} \quad (2.49)$$

$$v_n = \frac{G_B}{N_f} \frac{dN_f}{dG_B} \quad (2.50)$$

$$\frac{1}{\gamma_n^*} = \frac{N^*}{N_f} \frac{dN_f}{dN^*} \quad (2.51)$$

$$\frac{1}{\gamma_p^*} = \frac{N^*}{P_f} \frac{dP_f}{dN^*} \quad (2.52)$$

où N^* est la densité de charges négatives totale: $N^* = N_f + N_t + \rho_{db}^-$ et P^* la densité de charges positives totale $P^* = P_f + P_t + \rho_{db}^+$. Dans le cas où le matériau est neutre (ambipolarité), on a que $N^* = P^*$.

Les facteurs γ_p^* et γ_n^* donnent la variation de la densité d'électrons libres (trous libres) en fonction de la variation de la densité de la charge négative totale N^* (respectivement positive P^*).

Comme il résulte des définitions Eq. (2.49) à Eq. (2.52), les quatre paramètres γ_n^* , γ_p^* , v_n et v_p sont reliés par:

$$\frac{\gamma_n^*}{\gamma_p^*} = \frac{v_p}{v_n} \quad (2.53)$$

L'utilisation des facteurs γ_n^* et γ_p^* met plus directement en évidence l'influence des charges localisées sur le transport ambipolaire que l'utilisation des facteurs v_p et v_n . En effet, les dépendances de N_f et de P_f avec G_B font intervenir implicitement l'effet des charges localisées sur la recombinaison et par là sur N_f et P_f (c.f chapitre

3). Ce lien est explicité lorsqu'on utilise les paramètres γ_n^* et γ_p^* . De plus, lors de l'utilisation des facteurs γ_n^* et γ_p^* on voit clairement apparaître les étapes auxquelles on utilise la condition de quasi-neutralité, qui est implicite dans les dépendances de $P_f(G_B)$ et de $N_f(G_B)$.

Dans le cas particulier de la dépendance en lois de puissance de $N_f(G_B)$ et de $P_f(G_B)$, on voit d'après les Eqs. (2.49) et (2.50) que:

$$v_p = \text{exposant de } P_f(G_B) \quad (2.54)$$

$$v_n = \text{exposant de } N_f(G_B) \quad (2.55)$$

En utilisant ces expressions dans l'expression pour L_{amb} (Eq.(2.47)), on voit qu'on peut exprimer L_{amb} fonction des densités de porteurs libres N_f et P_f fixées au point de travail:

$$L_{amb}^2 = \frac{kT}{e} \frac{\mu_n^0 \mu_p^0}{\mu_n^0/P_f + \mu_p^0/N_f} \frac{v_p + v_n}{G_B} \quad (2.56)$$

L'effet des charges localisées dans l'approximation linéaire se manifeste dans l'expression de L_{amb} (Eq. (2.56)) par le facteur multiplicatif $(v_p + v_n)$. En utilisant (2.51) et (2.52), on voit qu'on peut relier les densités de porteurs libres N_f et P_f à Δn_f et Δp_f :

$$\frac{\Delta n_f}{\Delta p_f} = \frac{N_f \gamma_p^*}{P_f \gamma_n^*} = \frac{N_f v_n}{P_f v_p} \quad (2.57)$$

Cette expression est valable pour autant que la condition quasi-neutralité soit remplie. En utilisant cette relation dans l'expression de L_{amb} Eq. (2.47), on voit qu'on peut exprimer L_{amb} en termes de Δn_f , Δp_f .

$$L_{amb}^2 = \frac{kT}{e} \frac{\mu_n^0 \mu_p^0}{\mu_n^0 \Delta n_f \frac{\gamma_n^*}{\gamma_p^*} + \mu_p^0 \Delta p_f} \frac{\Delta n_f \Delta p_f (1 + \frac{\gamma_n^*}{\gamma_p^*})}{\Delta G} \quad (2.58)$$

L'apparition des facteurs γ_n^* , γ_p^* dans l'expressions (2.58) met en évidence l'effet des charges localisées sur L_{amb} . Cet effet est implicite lorsqu'on utilise les exposants v_p et v_n dans l'Eq. (2.47).

Si $N_f \gg P_f$ (ce qui est le cas dans les couches de a-Si:H non-dopées recuites ou dopées n), alors (2.56) devient:

$$L_{amb}^2 = \frac{kT}{e} \mu_p^0 \frac{P_f}{G_B} (v_p + v_n) \quad (2.59)$$

On remarque que la mesure de L_{amb} et des facteurs v_p et v_n permettra d'évaluer le produit $(\mu_p^0 P_f)/G_B$, qui est la produit "mobilité $\times$ temps de recombinaison" des trous libres (le temps de recombinaison est défini au chapitre 3 comme P_f/G_B).

Si $\Delta n_f \gg \Delta p_f$ (ce qui est le cas dans les couches de a-Si:H non-dopées recuites ou dopées n), alors l'Eq.(2.58) devient:

$$L_{amb}^2 = \frac{kT}{e} \mu_p^0 \left(1 + \frac{\gamma_p^*}{\gamma_n^*}\right) \frac{\Delta p_f}{\Delta G} \quad (2.60)$$

et si $\Delta n_f \approx \Delta p_f$ et $N_f \approx P_f$, alors (2.56) devient:

$$L_{amb}^2 = 2 \frac{kT}{e} \frac{\mu_n^0 \mu_p^0}{\mu_n^0 + \mu_p^0} \frac{\tau_n' \tau_p'}{\tau_n' + \tau_p'} \quad (2.61)$$

On voit dans les Eqs. (2.59) et (2.60) que les exposants des lois de puissance interviennent en tant que facteurs correctifs multiplicatifs. Comme nous allons l'illustrer ci-dessous pour certains cas particuliers, ce facteur correctif est de l'ordre de 2. C'est finalement par cette constante multiplicative que l'effet des charges localisées se manifeste (implicitement) dans l'expression de L_{amb} (Eq. 2.56) que nous allons utiliser pour évaluer le produit "mobilité de bande $\times$ temps de recombinaison" des porteurs libres minoritaires.

Afin d'illustrer l'ordre de grandeur de ces facteurs correctifs, nous allons considérer le cas $N_f \approx P_f$. Ce cas est intéressant expérimentalement car c'est celui que l'on rencontre dans le a-Si:H non-dopé recuit ou dans le cas des couches dopées n. Pour ces deux cas, l'expression (2.48) se réduit à $\sigma_{ph} = e \mu_n^0 N_f$ et on a $v_n = \gamma$, où γ est l'exposant de la loi de puissance de σ_{ph} . D'après l'Eq. (2.59), on voit que $L_{amb}^2 \propto P_f / G_B$ et $v_p = 1 + \lambda$ où λ est l'exposant de la loi de puissance de $L_{amb}^2(G_B)$. Ainsi, les expressions (2.59) et (2.60) deviennent:

$$L_{amb}^2 = \frac{kT}{e} \mu_p^0 \frac{\Delta p_f}{\Delta G} \left(1 + \frac{\gamma}{\lambda + 1}\right) \quad (2.62)$$

$$L_{amb}^2 = \frac{kT}{e} \mu_p^0 \frac{P_f}{G_B} (\gamma + 1 + \lambda) \quad (2.63)$$

Dans le cas particulier des couches dopées, où $\sigma_{ph} \propto G_B^{0.5}$ et $L_{amb}^2 = \text{const}(G_B)$, le facteur multiplicatif de correction dans l'expression (2.62) et dans (2.63) vaut 1.5.

Dans le cas particulier des couches non-dopées recuites (régime mixte, c.f. chapitre 3 et chapitre 5), $\gamma = 1$, $1 + \lambda = 0.75$ et ici les facteurs de correction sont $1 + \gamma/(1 + \lambda) = 2.3$ et $(1 + \lambda + \gamma) = 1.75$.

2.4. Expressions pour σ_{ph} , L_{amb}^2 et b en fonction des densités de porteurs libres.

Nous avons calculé l'expression de L_{amb}^2 en fonction des densités de porteurs libres fixées au point de travail (Eq. 2.56):

$$L_{amb}^2 = \frac{kT}{e} \frac{\mu_n^0 \mu_p^0}{\mu_n^0/P_f + \mu_p^0/N_f} \frac{v_p + v_n}{G_B} \quad (2.64)$$

σ_{ph} est simplement donné par:

$$\sigma_{ph} = e \mu_n^0 N_f + e \mu_p^0 P_f \quad (2.65)$$

$$\Delta \sigma_{ph} = e \mu_n^0 \Delta n_f + e \mu_p^0 \Delta p_f \quad (2.66)$$

Nous allons définir le paramètre b qui exprime le rapport suivant:

$$b = \frac{\mu_n^0 N_f}{\mu_p^0 P_f} \quad (2.67)$$

En utilisant les expressions (2.64) et (2.66), on voit que:

$$\frac{L_{amb}^2}{\Delta \sigma_{ph}} \Delta G = \frac{kT}{e^2} \frac{b}{b+1} \frac{1+v_p/v_n}{b+v_p/v_n} \quad (2.68)$$

Ainsi, à partir des valeurs mesurées pour L_{amb}^2 , $\Delta \sigma_{ph}$, λ et γ (ces dernières nous permettant d'approcher v_p et v_n respectivement), on peut déterminer le rapport

$b = \frac{\mu_n^0 N_f}{\mu_p^0 P_f}$. Si l'on connaît le rapport des mobilités de bande (μ_n^0/μ_p^0), on a les moyens

expérimentaux d'évaluer les rapports des densités de porteurs libres. L'évaluation de b se révélera très utile pour mesurer les effets de la dégradation des couches ainsi que les effets du dopage sur les densités de porteurs libres (c.f. chapitre 5).

On peut relier les exposants des lois de puissance mesurées pour $L_{amb}^2(G_B)$, $\sigma_{ph}(G_B)$ et $b(G_B)$. Expérimentalement, on mesure

$$b(G_B) \propto G_B^\beta \quad (2.69)$$

$$L_{amb}^2(G_B) \propto G_B^\lambda \quad (2.70)$$

$$\sigma_{ph}(G_B) \propto G_B^\gamma \quad (2.71)$$

et b est évalué à partir des valeurs petit signal de L_{amb} et de $\Delta \sigma_{ph}$:

$$\Delta \sigma_{ph}(G) \propto G_B^{1-\gamma} \quad (2.72)$$

Dans le cas où $N_f \propto P_f$, $\Delta n_f \propto \Delta p_f$ (c.f. Eq. (2.57)), $L_{amb}^2 \propto \Delta p_f$ et $\Delta \sigma_{ph} \propto \Delta n_f$ et $b = \Delta \sigma_{ph}/L_{amb}^2$. On peut alors relier l'exposant de la loi de puissance de $b \propto G_B^\beta$ avec ceux mesurés pour $L_{amb}^2(G_B)$ et $\sigma_{ph}(G_B)$:

$$\Rightarrow \beta = \gamma - \lambda - 1 \quad (2.73)$$

Ainsi, les exposants β , γ et λ mesurés dans les couches où $N_f \propto P_f$ devront obéir à l'égalité:

$$1 = \gamma - \lambda - \beta \quad (2.74')$$

Dans le cas où $P_f \gg N_f$, $\Delta p \approx \Delta n_f$ (c.f. Eq. (2.57)) $L_{amb}^2 \propto \Delta n_f$ et $\Delta \sigma_{ph} \propto \Delta p_f$. Dans ce cas, la relation entre l'exposant de la loi de puissance de $b \propto G_B^\beta$ et ceux mesurés pour $L_{amb}^2(G_B)$ et $\sigma_{ph}(G_B)$ est donnée par:

$$\beta = -\gamma + \lambda + 1 \quad (2.74'')$$

L'évaluation de b à partir de (2.68) exige que l'on connaisse par une mesure indépendante le type du porteur libre majoritaire (ou celui du porteur libre minoritaire). En effet d'après l'équation (2.68), il y a deux valeurs de b possibles pour chaque valeur mesurée de $\frac{L_{amb}^2}{\Delta \sigma_{ph}} \Delta G \frac{kT}{e^2}$ (c.f. Figure 2.8).

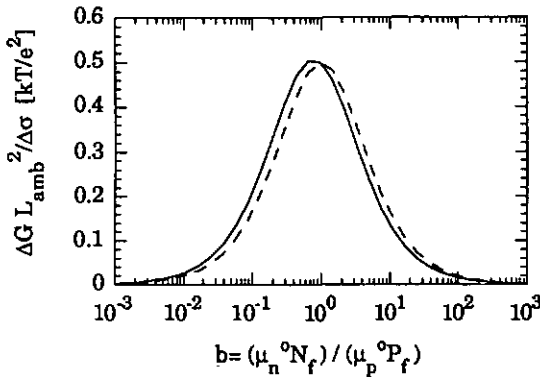


Figure 2.8: Représentation de $y = \frac{L_{amb}^2}{\Delta \sigma_{ph}} \Delta G \frac{kT}{e^2}$ en fonction de b . Pour chaque valeur de y , il existe deux solutions pour b . Trait plein: cas du régime mixte: $v_n=1$, $v_p=1/(1+\alpha_p)$ pour $\alpha_p=0.5$ (couche intrinsèque non-dégradée). Traitillé pour $v_n=1$, $v_p=1$ (couche intrinsèque dégradée).

Dans les couches de a-Si:H non-dopées recuites, comme des mesures d'effet thermoélectrique l'ont montré [Hoverhof et al. 1989], le porteur libre majoritaire est l'électron. Ainsi, les valeurs de b doivent être plus grandes que 1. L'attribution de b dans des couches légèrement dopées (c.f. chapitre 5) sera par contre plus délicate.

2.5. Conclusions

La description du transport dans le a-Si:H dans le modèle standard classique fait intervenir un système non-linéaire de cinq équations. Nous les avons résolues en les linéarisant autour d'un point de travail dans le cas particulier d'une excitation stationnaire où les porteurs libres sont photogénérés de bande à bande.

Lorsque la condition lifetime est remplie, deux longueurs caractéristiques particulières (la longueur de diffusion ambipolaire L_{amb} et la longueur de relaxation diélectrique L_{die}) gouvernent les distributions spatiales des densités de porteurs libres lorsque le transport est dominé par le mécanisme de la diffusion. L_{amb} gouverne la distribution des porteurs dans le cas où la quasi-neutralité est maintenue dans le semiconducteur. L'expression de L_{amb} et celle de σ_{ph} :

$$L_{amb}^2 = \frac{kT}{e} \frac{\mu_n^0 \mu_p^0}{\mu_n^0 N_f + \mu_p^0 P_f} \left(P_f \frac{dN_f}{dG_B} \Big|_{G_B} + N_f \frac{dP_f}{dG_B} \Big|_{G_B} \right) \quad (2.75)$$

$$\sigma_{ph} = e \mu_n^0 N_f + e \mu_p^0 P_f \quad (2.76)$$

montrent que lorsqu'une des deux densités de porteurs libres est beaucoup plus élevée que l'autre, c'est la densité des porteurs minoritaires qui apparaît dans l'expression de L_{amb} , alors que c'est la densité de porteurs majoritaires qui apparaît dans l'expression de σ_{ph} . La combinaison des mesures de σ_{ph} et L_{amb} permet d'évaluer le rapport $b = \mu_n^0 N_f / \mu_p^0 P_f$. Ainsi, si l'on connaît (ou si l'on peut estimer) le rapport des mobilités de bande, on saura le moyen d'estimer le rapport des densités de porteurs libres. Ce rapport est très intéressant pour la discussion des effets du dopage et de la dégradation des couches (c.f. chapitre 5).

Nous avons tenu compte de l'effet de la localisation des porteurs en les considérant lorsqu'ils agissent en tant que charges statiques localisées. Nous avons remarqué que dans le a-Si:H, le champ électrique de couplage apparaissant dans l'effet ambipolaire est dû principalement aux charges localisées. L'effet de ces dernières s'exprime implicitement dans l'expression de L_{amb} par les termes dN_f/dG_B et dP_f/dG_B . Dans le a-Si:H, les densités de porteurs libres dépendent de G_B en suivant des lois de puissance en fonction de G_B (en effet, on observe des dépendances en lois de puissance pour $\sigma_{ph}(G_B)$ et $L_{amb}^2(G_B)$). Dans ce cas particulier, les termes dN_f/dG_B et dP_f/dG_B sont des constantes: ce sont les exposants des lois de puissance des dépendances de $N_f(G_B)$ et de $P_f(G_B)$. Finalement, ce sont par ces dernières que se manifeste implicitement l'effet des charges localisées dans l'expression de L_{amb} .

Références

- Anderson, P.W., 1958, Phys. Rev. **109**, 1492.
 Cohen, M.H., Fritzsche H., Ovshinski, S.R., 1969, Phys. Rev. Lett., **22**, 1065.
 Curtins, H., Wyrsh, N., Sbsh, A., 1987, Electronic Lett. **23**, 228.
 Hubin, J., Sauvain, E., Shah, A., 1989, IEE Transactions on Electronic Devices, **36**, (12), 2789.
 Kocka, J., Nebel, C.E., Abel, C.D., 1991, Phil. Mag. B, **63**, (1), 221
 Mott, N.F., 1967, Adv. Phys. **16**, 49

- Overhof, H., Thomas, P., 1989, in *"Electronic Transport in Hydrogenated Amorphous Semiconductors"*, Springer Tracts in Modern Physics, vol. 114, Springer Verlag, Berlin
- Phillips, J.C., 1979, Phys. Rev. Lett. **42**, 1151.
- Ritter, D., Zeldov, E., Weiser, K., 1988, Phys. Rev. B **38**, (12), 8296.
- Shah, A., Sauvain, E., Hubin, J., 1989, Journal of Non-cryst. Solids, **114**, p.402-404.
- Smith, R.A., 1978, in *"Semiconductors"*, seconde édition Cambridge University Press, impression de 1987, §7.7, p.191.

3. LIENS ENTRE DENSITE DE PORTEURS LIBRES ET DENSITE DE CHARGES LOCALISEES.

Dans le chapitre 2, grâce au cadre particulier donné par la linéarisation des équations du transport, nous avons pu calculer les expressions pour L_{amb} et σ_{ph} sans avoir à préciser le mécanisme par lequel les paires de porteurs recombinent, ni à expliciter comment les densités de charges localisées varient en fonction des densités de porteurs libres. La linéarisation de la fonction de recombinaison a fait intervenir les paramètres τ'_n et τ'_p , alors que la linéarisation de l'effet des charges localisées sur le champ électrique de couplage a fait apparaître les paramètres ζ_n et ζ_p . C'est par ces quatre paramètres qu'interviennent directement les effets des charges localisées.

Mais ces paramètres n'étant pas mesurables, nous avons transformé l'expression de L_{amb} où ils apparaissaient (Eq. 2.32) en une expression faisant intervenir les densités de porteurs libres fixées par le point de travail et les coefficients dN_f/dG_B et dP_f/dG_B (qui eux sont accessibles expérimentalement: ce sont les exposants de lois de puissances observées dans toutes nos couches pour les dépendances de $N_f(G_B)$ et de $P_f(G_B)$). Ainsi, dans l'expression finale de L_{amb} (Eq. 2.34), que nous allons utiliser pour l'interprétation de nos mesures, l'effet des charges localisées est rendu implicitement par les paramètres dN_f/dG_B et dP_f/dG_B .

Pour expliciter l'effet des charges localisées sur L_{amb} et σ_{ph} , il faut préciser d'une part la fonction de recombinaison et d'autre part la variation de la densité de charges localisées en fonction de celle des porteurs libres. Le but de ce chapitre est d'introduire un modèle pour la recombinaison des porteurs libres et un modèle de la densité d'états pour une illumination uniforme. La combinaison de ces deux modèles avec la condition de neutralité (qui prévaut dans le cas d'une illumination uniforme) nous permettra finalement d'obtenir des dépendances en lois de puissance pour $N_f(G_B)$ et $P_f(G_B)$ et ainsi nous permettra de prédire les valeurs de dN_f/dG_B et de dP_f/dG_B en fonction des paramètres de notre modèle (densité de liaisons pendantes, distribution d'états dans les queues de bandes et taux de génération). Ce sont ces paramètres que l'on peut varier expérimentalement (dans une certaine gamme), ce qui nous permettra de vérifier les modèles que nous allons introduire dans ce chapitre.

REMARQUE: Comme nous n'allons considérer dans ce chapitre que le cas d'une illumination uniforme, nous allons utiliser la notation n_f et p_f pour dénoter les densités de porteurs libres photogénérés.

Dans la première partie du chapitre, nous allons introduire le modèle décrivant le mécanisme de recombinaison des porteurs libres dans la a-Si:H et nous allons calculer l'expression analytique de $R(n_f, p_f)$ en considérant la photogénération des porteurs de bande à bande et les captures des porteurs libres sur les états localisés jouant le rôle de centres de recombinaison (dans notre modèle: les liaisons pendantes (sabrées DB), $R(n_f, p_f) = R_{DB}(n_f, p_f)$). Nous allons aussi introduire la notion de temps de recombinaison, qui nous permettra d'exprimer L_{amb} et σ_{ph} en fonction du produit "mobilité de bande $\times$ temps de recombinaison".

Ensuite, dans la deuxième partie du chapitre, nous introduirons un modèle de la densité d'états électroniques et nous pourrions calculer les densités des charges localisées en fonction de celles des porteurs libres hors équilibre. Les trafics de porteurs entre les états sont régis par le principe du bilan détaillé et par l'équation de continuité.

Finalement, en résolvant l'équation de neutralité et l'équation de continuité, nous pourrions calculer les dépendances de L_{amb} et σ_{ph} en fonction des densités de défauts et du taux de génération pour certains cas particuliers (a-Si:H non-dopé recuit, non-dopé dégradé et légèrement dopé). Nous pourrions ainsi relier les paramètres dn/dG et dp/dG aux caractéristiques du modèle de la densité d'états pour les différents cas que nous allons considérer.

REMARQUE: Les résultats analytiques présentés dans ce chapitre sont les fruits des calculs effectués par J. HUBIN. Ils ont déjà été partiellement publiés dans les articles [Shah, Hubin, Sauvain, 1990], [Favre, Shah, Hubin, Bustarret, Hachicha et Basrour, 1991] [Shah, Hubin, Sauvain, 1992] et seront détaillés dans la thèse de J. Hubin.

3.1. Recombinaison des porteurs libres sur les liaisons pendantes

On aimerait connaître comment la fonction de recombinaison dans l'état stationnaire dépend de paramètres caractéristiques du matériau et de l'excitation (que nous considérerons dans tout ce chapitre comme uniforme (dans l'espace)). Elle dépendra du type d'excitation considérée (photogénération de porteurs d'une bande à l'autre, photogénération de porteurs localisés dans la bande "interdite" vers les bandes, ou injection de porteurs par des contacts), ainsi que du mécanisme microscopique de recombinaison considéré. Dans le cadre de cette thèse, nous n'allons considérer que le cas de la photogénération de bande à bande. Plusieurs mécanismes microscopiques de recombinaison (c.f Figure 3.1) ont déjà été mis expérimentalement en évidence. En général, plusieurs de ces mécanismes peuvent

coexister, mais dans notre modèle, nous allons simplifier la situation en ne considérant que le mécanisme prépondérant.

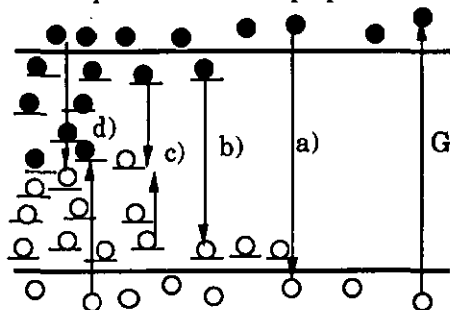


Figure 3.1: Photogénération de bande à bande (G) et les différents mécanismes de recombinaison possibles. a) recombinaison directe entre porteurs libres, b) recombinaison directe entre porteurs piégés, c) recombinaison des porteurs piégés via un état localisé, d) recombinaison des porteurs libres via un état localisé.

Le mécanisme de recombinaison a) faisant intervenir deux porteurs libres simultanément est négligeable car, dans le a-Si:H, la densité de porteurs libres est beaucoup plus petite que celle des porteurs localisés. Le mécanisme b) peut être important dans l'obscurité à basse température [Street, 1984 a] ou à température ambiante, lorsque la plupart des porteurs photogénérés sont localisés dans les queues de bandes (cas des très haut taux de génération). C'est ce mécanisme qui est considéré par Stutzman *et al.* [1985] pour l'explication encore controversée de la cause de la dégradation des couches sous l'effet de la lumière (effet Steabler-Wronski). Quant à nous, nous allons le négliger. Cette approximation sera justifiée d'une part parce que nous ne considérerons pas un cas à très haut taux de génération, et d'autre part par nos mesures, qui sont en accord avec notre modèle qui consiste à négliger ce mécanisme.

Actuellement, deux mécanismes différents sont utilisés pour la description de la recombinaison dans le a-Si:H à température ambiante dans le cas d'un taux de génération moyen: celui où l'on considère que le mécanisme c) domine la recombinaison et celui où le mécanisme d) est considéré comme dominant. Le point commun de ces deux modèles, et peut être le plus important, est le rôle prépondérant attribué aux liaisons pendantes sur la recombinaison.

Le mécanisme de recombinaison c) fait intervenir des déplacements des porteurs localisés d'un site de localisation à l'autre. La probabilité d'un déplacement sera principalement fonction de la distance entre les sites (effet

tunnel). Ce mécanisme de recombinaison a été proposé pour l'interprétation de mesures de la photoconductivité lorsqu'un champ magnétique intense est présent [Dersch, H., Schweitzer L. Stuke J., 1983] et pour l'interprétation de mesures de photoluminescence [Levin, E., Marianer, S., Shklovskii, B., Fritzsche, H., 1992]. Mais les mesures de résonnance de spins électroniques et de photoluminescence ont aussi pu être interprétées sur la base du mécanisme d), comme par exemple dans [Street, 1982]. La discussion sur la prépondérance de l'un ou l'autre des deux mécanismes est surtout axée sur l'interprétation de mesures autres que celles du transport stationnaire.

L'effet de la recombinaison sur l'interprétation du transport stationnaire dans le a-Si:H a été le plus souvent étudié par des simulations numériques. Les résultats de ces simulations numériques ([Vaillant *et al.* 1986], [Abelson, 1989], [Morgado 1991], [Main *et al.* 1990]) ont montré que le mécanisme d) permet d'interpréter les mesures de la photoconductivité en fonction du dopage, de la température, et du taux de génération.

Dans notre modèle pour la description analytique de la recombinaison, nous avons choisi de considérer uniquement le mécanisme d). Nous verrons qu'il permet d'interpréter les résultats de nos mesures de σ_{ph} et L_{amb} en fonction du dopage et du taux de génération.

Jusqu'à présent, lorsque l'on désirait utiliser explicitement une fonction de recombinaison pour résoudre les équations du transport dans le a-Si:H (par exemple dans le traitement numérique des équations du transport pour la description de dispositifs), on utilisait la fonction de recombinaison de [Shockley Read Hall, 1952] (c.f. par exemple [Hack, Guha, Shur, 1984], [Pandya, Schiff, 1985]).

Dans la théorie de la recombinaison proposée par Shockley et Read [1952] et Hall [1952] pour les semiconducteurs cristallins, on considère que les porteurs libres recombinent via leur piègeage sur des états d'impuretés (mécanisme d)). Shockley Read et Hall ont calculé la fonction de recombinaison R_{srh} en considérant des pièges (impuretés) sur un seul niveau électronique dans la bande interdite, dans le cas où ceux-ci ne peuvent se trouver que dans deux états de charge, c'est à dire être occupés par 0 ou 1 électron. Dans le cas où on peut négliger les émissions thermiques des porteurs à partir des pièges (excitation lumineuse suffisante), l'expression de la fonction de recombinaison de Shockley-Read Hall est donnée par:

$$R_{srh} = \frac{n_f p_f}{\tau_p n_f + \tau_n p_f} \quad (3.1)$$

où τ_n et τ_p sont des temps de capture, définis comme $\tau_n = 1/(v_{th} \sigma_n N_i)$ et $\tau_p = 1/(v_{th} \sigma_p N_i)$ avec v_{th} : vitesse thermique, $\sigma_{n,p}$: section efficace de capture d'un porteur libre sur un piège, N_i : densité des pièges (impuretés).

Taylor et Simmons [1972] ont étendu le calcul de R_{srh} au cas d'une distribution continue d'états de pièges. Ils ont montré que la forme de l'expression de la fonction de recombinaison était identique à R_{srh} lorsque les réémissions thermiques à partir des états localisés sont négligeables et lorsque la section efficace de capture des pièges ne varie pas avec l'énergie de leur état électronique.

Dans le a-Si:H, les liaisons pendantes présentent trois états de charge: lorsqu'une liaison pendante localisée sur un atome de Si est occupée par un électron, l'atome est neutre. Lorsqu'elle est inoccupée, l'atome est chargé positivement par rapport au réseau. Lorsqu'elle est occupée par deux électrons, l'atome est chargé négativement. Nous allons considérer que le mécanisme dominant la recombinaison fait intervenir des captures successives d'électrons libres et de trous libres (délocalisés) sur une liaison pendante (localisée). Nous allons calculer ici la fonction de recombinaison qui décrit la recombinaison par les liaisons pendantes, en utilisant l'approche générale que Shockley, Read et Hall ont proposée, mais nous allons voir que la fonction de recombinaison obtenue pour le cas particulier de liaisons pendantes n'est équivalente à la fonction R_{srh} que dans certains cas particuliers.

3.1.1. Calcul de la fonction de recombinaison R_{pp}

Dans notre calcul, nous allons considérer uniquement l'effet des liaisons pendantes sur la recombinaison. Les liaisons pendantes sont des défauts "corrélés".

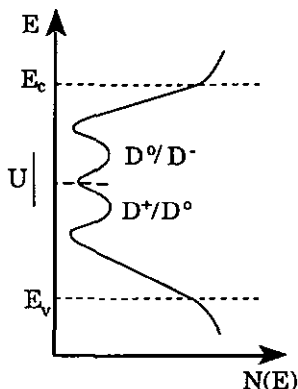


Figure 3.2: Distribution de la densité d'états localisés dans la "bande interdite". Dans cette représentation à un électron, on représente l'état d'énergie d'une liaison doublement occupée translatée de U , l'énergie de corrélation.

C'est à dire que l'énergie d'une liaison pendante occupée par deux électrons (atome chargé négativement) est différente de celle d'une liaison pendante occupée par un électron (atome neutre). Cet effet est dû aux interactions coulombiennes entre les deux électrons qui prennent place sur le même état et entre l'atome chargé et le réseau. C'est pourquoi dans la représentation à un électron donnée à la Figure 3.2, on représente l'état d'énergie de la liaison pendante doublement occupée translatée de l'énergie de corrélation U . Le signe et la valeur de U dans le a-Si:H sont encore matière à grande discussion. U détermine les densités respectives de défauts chargés et neutres à l'équilibre thermique et aux faibles illuminations.

Dans l'approche de Taylor et Simmons [1972], que nous allons utiliser pour la suite de nos calculs, la condition d'équilibre stationnaire est réalisée indépendamment sur chaque état localisé par l'égalité entre les taux d'émissions et de capture des deux types de porteurs libres. Ainsi, l'occupation des états localisés à l'équilibre thermique est déterminée par les mécanismes de capture (bande $\rightarrow$ état localisé) et de réémission thermique (état localisé $\rightarrow$ bande) des deux types de porteurs libres. Les taux de capture dépendent principalement de la densité de porteurs libres, alors que les taux d'émissions dépendent surtout de la valeur de la différence d'énergie entre l'état localisé et les bandes. En augmentant le taux de génération, la densité de porteurs libres va augmenter, et ainsi le taux de capture va augmenter alors que le taux de réémission thermique ne va pas être grandement modifié. Dans la suite de nos calculs, nous allons considérer uniquement le cas où l'illumination est suffisamment élevée pour qu'on puisse considérer que l'occupation de tous les centres de recombinaison est fixée par les captures des deux types de porteurs libres. Nous allons négliger les mécanismes de réémission thermique des porteurs localisés des liaisons pendantes vers les bandes, et U n'apparaîtra pas dans notre résultat final.

Lorsque le taux de génération est suffisant, les niveaux de démarcation E_{tn} pour les électrons et E_{tp} pour les trous se trouvent en dehors de la distribution de densité d'états des liaisons pendantes (c.f. Figure 3.2'). Le concept de niveau de démarcation, tel qu'il a été défini par [Taylor et al., 1972] et nommé dans ce dernier article "quasi-niveau de Fermi pour les pièges" permet de différencier les rôles des états localisés dans la recombinaison. Si un état se trouve entre les niveaux de démarcations, il agira comme centre de recombinaison. C'est à dire que pour un état entre E_{tn} et E_{tp} occupé par un électron, la probabilité de capture d'un trou est plus élevée que celle de la réémission thermiquement de l'électron dans la bande de conduction. Ainsi, lorsque les niveaux de démarcation sont en dehors de la

distribution d'états des liaisons pendantes, toutes les liaisons pendantes jouent le rôle de centres de recombinaison, et l'on peut négliger les réémissions thermiques à partir de ces états. Alors la densité des liaisons pendantes dans l'un des trois états de charge possibles sera déterminée uniquement par les taux de captures des porteurs libres photogénérés, et ne sera plus fonction des taux de réémission des porteurs libres. C'est pourquoi l'énergie de corrélation n'apparaîtra plus dans le résultat final de notre calcul. Les états se trouvant entre les bords des bandes et les niveaux de démarcation n'auront aucun effet sur la recombinaison, mais nous verrons au paragraphe suivant que leur effet en tant que charge localisées sera quant à lui à considérer.

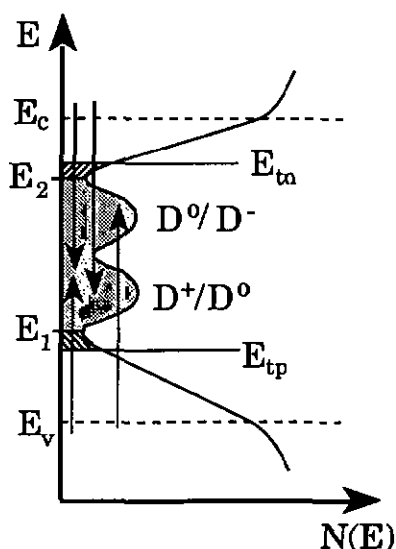


Figure 3.2': Les niveaux de démarcation E_{tn} et E_{tp} séparent les états agissant en tant que pièges de ceux agissant en tant que centres de recombinaison. Dans notre calcul de la fonction R_{PB} , nous allons considérer uniquement les liaisons pendantes comme centres de recombinaison. Leur occupation sera déterminée uniquement par les captures des deux types de porteurs libres; leur densité totale est donnée par la surface grise (exagérée sur notre schéma). La densité des centres de recombinaison dans les queues de bandes (surface hachurée) sera négligée dans notre calcul de $R=R_{PB}$.

Nous allons de plus introduire l'hypothèse que les sections efficaces de capture d'un porteur libre sur une liaison pendante dans un état de charge donné sont

indépendantes du niveau d'énergie de la liaison pendante. Ainsi, nous pouvons définir:

σ_n^0, σ_n^+ : sections efficaces de capture d'un électron libre sur une liaison

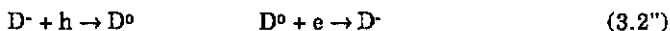
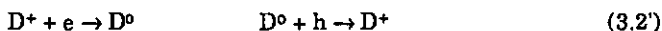
D^0 , respectivement D^+ .

σ_p^0, σ_p^+ : sections efficaces de capture d'un trou libre sur une liaison

pendante D^0 , respectivement D^- .

Ces deux hypothèses permettent de réduire la distribution d'états des liaisons pendantes en un état discret, et le nombre d'états par unité de volume (densité totale de liaisons pendantes, N_{DB}) est donnée par l'intégrale sur la densité d'états entre E_1 et E_2 (c.f. Figure 3.2'): $N_{DB} = \int_{E_1}^{E_2} N_{db}(E) dE$.

Les transitions des porteurs libres vers les états localisés (c.f. Figure 3.3) qui vont déterminer l'occupation hors équilibre des liaisons pendantes et le taux de recombinaison sont les suivantes:



où e et h représentent les porteurs libres.

Remarquons que la capture d'un trou est équivalente à l'émission d'un électron.

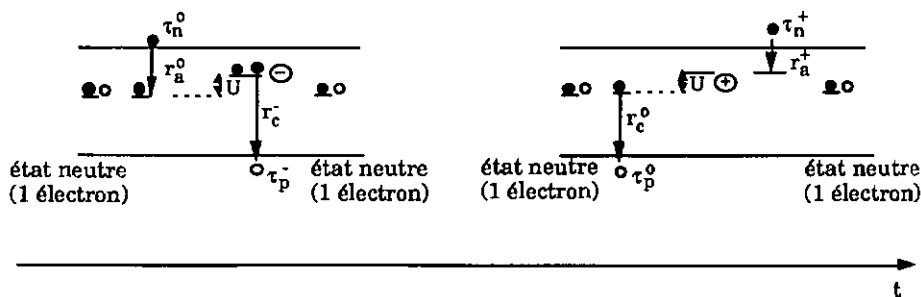


Figure 3.3: Séquences des processus de capture considérés dans notre modèle de la recombinaison des porteurs libres via les liaisons pendantes. A cause des deux états de charge possibles de ces défauts, deux chemins de recombinaison existent en parallèle.

On voit que les quatre processus de captures considérés permettent deux chemins de recombinaison:

a) Un électron est piégé par un D^0 , qui devient ainsi négatif (D^-). Puis un trou est piégé sur le D^- , fermant ainsi la boucle de recombinaison par laquelle une paire de porteurs libres photogénérée a été annihilée.

b) Un trou est piégé par un D^0 , le rendant ainsi positif (D^+). Puis un électron est piégé sur le D^+ , fermant ainsi la boucle.

(Les deux autres chemins de recombinaison $D^- \rightarrow D^0 \rightarrow D^-$ et $D^+ \rightarrow D^0 \rightarrow D^+$ sont équivalents aux deux premiers dans le sens où n'importe quelle suite des processus de capture permis peut être exprimée uniquement à l'aide des deux premiers chemins considérés.)

La grande différence entre le modèle de la recombinaison par des défauts possédant trois états de charges et celui de la recombinaison par un centre à deux états de charge est l'apparition des deux chemins de recombinaison en parallèles, à la place d'un seul chemin de recombinaison.

Les expressions pour les taux de captures de porteurs libres sur les liaisons pendantes (qui viennent d'un modèle microscopique classique de la capture, c.f par exemple [Street, 1984]) sont données par:

$$r_a^+ = v_{th} \sigma_n^+ n_f f^+ N_{DB} \quad (3.3)$$

$$r_a^0 = v_{th} \sigma_n^0 n_f f^0 N_{DB} \quad (3.4)$$

$$r_c^0 = v_{th} \sigma_p^0 p_f f^0 N_{DB} \quad (3.5)$$

$$r_c^- = v_{th} \sigma_p^- p_f f^- N_{DB} \quad (3.6)$$

où v_{th} est la vitesse thermique des porteurs libres (nous l'avons supposée égale pour électrons et trous), f^+ est la probabilité qu'une liaison pendante soit chargée positivement, f^- est la probabilité qu'elle soit chargée négativement et f^0 est la probabilité qu'une liaison pendante soit neutre.

Les liaisons pendantes ne peuvent exister que dans l'un des trois états de charge. Donc $f^+ + f^0 + f^- = 1$

Dans le cas où on néglige les émissions thermiques, l'état stationnaire est atteint lorsque:

$$r_a^+ = r_c^0 \text{ et } r_a^0 = r_c^- \quad (3.7)$$

En remplaçant les équations (3.3) à (3.6) dans l'équation (3.7), on trouve les probabilités d'état de charge pour les liaisons pendantes:

$$f^+ = \frac{\sigma_p^0 \sigma_p^0 p_f^2}{\sigma_p^0 \sigma_p^0 p_f^2 + \sigma_n^+ \sigma_p^- n_f p_f + \sigma_n^0 \sigma_n^+ n_f^2} \quad (3.8)$$

$$f^- = \frac{\sigma_n^+ \sigma_n^0 n_f^2}{\sigma_p^0 \sigma_p^0 p_f^2 + \sigma_n^+ \sigma_p^- n_f p_f + \sigma_n^0 \sigma_n^+ n_f^2} \quad (3.9)$$

$$f^+ + f^- + f^0 = 1 \quad (3.10)$$

La densité totale de défauts (nombre de défauts dans l'un des trois états de charge=nombre total de défauts/cm³) est donnée par:

$$\rho_{DB}^0 + \rho_{DB}^+ + \rho_{DB}^- = f^0 N_{DB} + f^+ N_{DB} + f^- N_{DB} = N_{DB} \quad (3.11)$$

Comme f^+ et f^- dépendent toutes deux de n_f et de p_f , on voit que la densité de liaisons pendantes chargées dépendra de n_f et de p_f .

Dans le calcul donné ci-dessus, le choix des bornes d'intégration E_1 et E_2 juste à l'extérieur de la distribution des états corrélés permet de faire disparaître les effets de l'énergie de corrélation. Pour le calcul des fonctions d'occupation à des plus basses intensités lumineuses, l'effet de l'énergie de corrélation va apparaître (c.f. Thèse J. Hubin).

On peut remarquer que f^+ , f^- et f^0 ne dépendent que des rapports des sections efficaces $\sigma^\pm/\sigma^0$ et du rapport n_f/p_f (c.f. paragraphe 3.2.1). Pour un rapport n_f/p_f donné, plus le rapport $\sigma^\pm/\sigma^0$ est élevé, plus le rapport $f^\pm/f^0$ sera petit. C'est à dire que si la section efficace de capture des centres chargés est beaucoup plus grande que celle des centres neutres, alors la plupart des centres de recombinaison seront dans l'état neutre: en effet presque aussitôt qu'un centre neutre se charge par la capture d'un porteur libre, il va capturer un porteur de signe opposé (recombinaison) et redevenir neutre. Il est important de noter que les expressions (3.8) et (3.9) montrent que la densité de liaisons pendantes chargées est déterminée par le rapport n_f/p_f (pour un rapport $\sigma^\pm/\sigma^0$ donné). En particulier, on peut noter que si $n_f \gg p_f$ ou $p_f \gg n_f$, la plupart des liaisons pendantes seront chargées. Ceci est une considération importante pour le traitement du transport dans les couches dopées (chapitre 5).

La fonction de recombinaison est donnée par:

$$R_{DB} = r_a^+ + r_a^0 \quad (3.12)$$

En utilisant les résultats obtenus pour les fonctions d'occupations (Eqs. 3.8 à 3.10), on trouve:

$$R_{DB} = \frac{\frac{p_f^2 n_f}{\tau_p^0 \tau_p^- \tau_n^+} + \frac{p_f n_f^2}{\tau_p^- \tau_n^0 \tau_n^+}}{\frac{p_f^2}{\tau_p^0 \tau_p^-} + \frac{n_f p_f}{\tau_p^- \tau_n^+} + \frac{n_f^2}{\tau_n^0 \tau_n^+}} \quad (3.13)$$

où les τ_j sont des temps de capture et sont définis comme:

$$\tau_n^0 \equiv \frac{1}{v_{th} N_{DB} \sigma_n^0}, \quad \tau_n^+ \equiv \frac{1}{v_{th} N_{DB} \sigma_n^+}, \quad \tau_p^0 \equiv \frac{1}{v_{th} N_{DB} \sigma_p^0} \text{ et } \tau_p^- \equiv \frac{1}{v_{th} N_{DB} \sigma_p^-}.$$

Il faudra garder à l'esprit que les temps de capture ainsi définis ne tiennent pas compte des probabilités, pour les liaisons pendantes, d'être dans l'un ou l'autre des trois états de charge, et ainsi ne dépendent ni de n_f ni de p_f .

On voit que la fonction de recombinaison est la somme de deux contributions: celle de chacun des deux chemins de recombinaison. L'importance relative des

deux chemins de recombinaison sera contrôlée par le rapport n_f/p_f et par les rapports σ_n^+/σ_n^0 et σ_p^+/σ_p^0 .

Dans le calcul de R_{DB} , nous n'avons considéré que l'effet des liaisons pendantes. Il faut noter que si G augmente alors E_{tp} et E_{tn} vont se déplacer vers le bord des bandes. Ainsi, par la variation de E_{tp} et E_{tn} avec G , des états de pièges dans les queues de bandes sont transformés en centres de recombinaison. Cet effet ajoute une contribution au taux de recombinaison total. Nous allons le discuter plus précisément dans le chapitre 5, au paragraphe (5.1.3).

L'expression (3.13) pour la fonction de recombinaison R_{DB} va prendre différentes formes simplifiées, en fonction des rapports n_f/p_f et $\sigma^\pm/\sigma^0$. Ces formes simplifiées sont représentées dans le tableau 3.4.

Matériau	1) dopé p	2) légèrement dopé p	3) compensé, non- dopé dégradé	4) non-dopé recuit ou légèrement dopé n	5) dopé n
$\frac{n_f}{p_f}$	$\frac{n_f}{p_f} * \frac{\tau_n^+}{\tau_p^0}$	$\frac{\tau_n^+}{\tau_p^0} * \frac{n_f}{p_f} * \frac{\tau_n^0}{\tau_p^0}$	$\frac{n_f}{p_f} \approx \sqrt{(\tau_n^0 \tau_n^+) / (\tau_p^0 \tau_p^+)}$	$\frac{\tau_n^0}{\tau_p^0} * \frac{n_f}{p_f} * \frac{\tau_n^0}{\tau_p^0}$	$\frac{n_f}{p_f} * \frac{\tau_n^0}{\tau_p^0}$
temps de capture contrôlant R_{DB}	τ_n^+	τ_p^0	τ_p^0 et τ_n^0	τ_n^0	τ_p^0
$R_{DB} =$	$\frac{n_f}{\tau_n^+}$	$\frac{p_f}{\tau_p^0}$	$\frac{p_f}{\tau_p^0} + \frac{n_f}{\tau_n^0}$	$\frac{n_f}{\tau_n^0}$	$\frac{p_f}{\tau_p^0}$
Charge des liaisons pendantes:	$\rho_{db}^+ * \rho_{db}^-$ $\rho_{db}^+ = N_{DB}$ $\rho_{db}^- = 0$	$\rho_{db}^+ * \rho_{db}^-$ $\rho_{db}^+ = \frac{\tau_n^+}{\tau_p^0} \frac{p_f}{n_f} N_{DB}$ $\rho_{db}^- = 0$	$\rho_{db}^+ = \rho_{db}^-$ $\rho_{db}^+ = \frac{\tau_n^+}{\tau_p^0} \frac{p_f}{n_f} N_{DB}$ $\rho_{db}^- = \frac{\tau_p^0}{\tau_n^0} \frac{n_f}{p_f} N_{DB}$	$\rho_{db}^+ * \rho_{db}^-$ $\rho_{db}^+ = 0$ $\rho_{db}^- = \frac{\tau_p^0}{\tau_n^0} \frac{n_f}{p_f} N_{DB}$	$\rho_{db}^+ * \rho_{db}^-$ $\rho_{db}^+ = 0$ $\rho_{db}^- = N_{DB}$

Tableau 3.4: Formes simplifiées de R_{DB} en fonction de n_f/p_f et de $\tau^\pm/\tau^0$.

On voit que R_{DB} dépend de manière cruciale du rapport n_f/p_f comparé au rapport $\tau^\pm/\tau^0$. Nous pouvons remarquer dans les colonnes 1) et 5) que l'expression R_{DB} que nous obtenons est réduite à la même expression que celle obtenue en utilisant la fonction de Shockley-Read Hall (Eq. 3.1) dans le cas où n_f/p_f et lorsqu'on identifie τ_p à τ_p^0 . En fait, les résultats des colonnes 2) et 4) peuvent aussi être obtenus à partir de l'expression de R_{SRH} si l'on identifie correctement les temps de capture.

C'est l'identification correcte des temps de capture dans R_{srh} qui n'est pas évidente à première vue, et que notre approche permet de clarifier. Les résultats de la colonne 3) quant à eux ne peuvent être obtenus que grâce à notre modèle. Dans la suite de ce paragraphe, nous allons reprendre les quelques cas particulièrement intéressants pour la discussion à venir (chapitre 5) des résultats expérimentaux.

3.1.1.a. R_{pp} dans les matériaux dopés.

Nous allons illustrer le cas du dopage "n", mais notre traitement est valable pour la discussion du dopage de type "p" en utilisant les porteurs majoritaires et minoritaires adéquats.

Dans notre modèle, lorsque $n_f \approx p_f$ et $n_f/p_f \approx \sigma^\pm/\sigma^0$, ce qu'on peut réaliser expérimentalement lorsque le semiconducteur est dopé, l'équation (3.11) montre que la plupart des liaisons pendantes sont chargées négativement. Le chemin de recombinaison principal fait intervenir deux processus de capture: celle d'un trou par un D^- et celle d'un électron par un D^0 . Les taux de captures respectifs r_c^0 et r_a^0 sont donnés par:

$$r_c^0 = v_{th} \sigma_p^0 p_f N_{db} f \quad (3.14)$$

$$r_a^0 = v_{th} \sigma_n^0 n_f N_{db} f^0 \quad (3.15)$$

Parce que le rapport p_f/n_f est beaucoup plus petit que σ_n^0/σ_p^0 , on voit que bien que la section efficace de capture par un centre chargé σ_p^0 soit plus grande que celle par un centre neutre σ_n^0 (effets coulombiens), l'étape limitant la recombinaison d'une paire de porteurs libres sera la capture d'un trou libre sur un D^- (c.f. Figure 3.5): c'est la disponibilité en porteurs libres minoritaires qui limite la recombinaison.

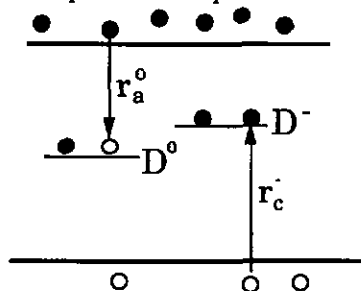


Figure 3.5: Mécanisme de recombinaison dans du α -Si:H dopé n. La plupart des liaisons pendantes sont chargées négativement. Le chemin de recombinaison $D^0 \rightarrow D^- \rightarrow D^0$ est prépondérant. C'est la capture d'un trou libre sur un D^- qui est l'étape limitante de ce chemin.

Dans ce cas, seuls deux états de charge des liaisons pendantes interviennent dans le chemin de recombinaison principal, comme dans le cas de la recombinaison traité par Schokley-Read Hall. Avec l'hypothèse ci-dessus, notre expression pour R_{DB} (Eq. 3.13) se réduit à l'expression de R_{srh} obtenue avec les hypothèses $n_f \gg p_f$ et $n_f/p_f \gg \sigma_n/\sigma_p$ (Eq. 3.1).

3.1.1.b. R_{DB} dans le a-Si:H non-dopé recuit.

Dans notre modèle, si le rapport σ^+/ σ^0 est beaucoup plus grand que n_f/p_f , on se trouve dans un cas particulier, où le fait de considérer les deux chemins de recombinaison en parallèles possibles sur les liaisons pendantes va prendre toute son importance. Expérimentalement, ce régime correspond au cas du a-Si:H non-dopé recuit, où la densité d'électrons libres photogénérés est supérieure à celle des trous libres (c.f. paragraphe 3.2).

Dans notre modèle, lorsque $n_f > p_f$ et par l'équation (3.11), on voit que la densité de liaisons pendantes chargées négativement est plus grande que celle des liaisons pendantes chargées positivement. Le chemin de recombinaison $D^0 \rightarrow D^- \rightarrow D^0$ sera prépondérant sur celui faisant intervenir les captures $D^0 \rightarrow D^+ \rightarrow D^0$. La condition d'équilibre stationnaire impose que:

$$r_a^+ = r_a^0 \Rightarrow \sigma_n^+ n_f N_{DB} f^+ = \sigma_p^0 p_f N_{DB} f^0 \quad (3.16)$$

$$r_c^- = r_c^0 \Rightarrow \sigma_p^- p_f N_{DB} f^- = \sigma_n^0 n_f N_{DB} f^0 \quad (3.17)$$

Dans le cas où $1 \ll n_f/p_f \ll \sigma^+/\sigma^0$, on a que $f^+ \ll f^- \ll f^0 \approx 1$. Dans ce cas, même si $p_f < n_f$, ce n'est pas la disponibilité en porteur libres minoritaires qui va limiter la recombinaison, mais la capture du porteur majoritaire. En effet, ce dernier doit être capturé par un centre neutre, dont la section efficace de capture est nettement inférieure à celle du centre chargé, sur lequel sera capturé le porteur minoritaire. Ici, c'est le rapport des sections efficaces $\sigma^\pm/\sigma^0$ qui joue un rôle crucial pour la recombinaison.

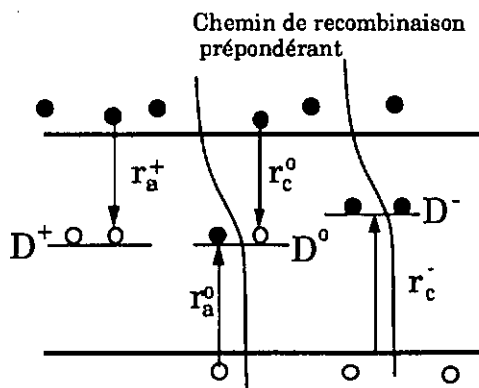


Figure 3.6: Mécanismes de recombinaison dans le α -Si:H non-dopé. Les étapes limitant la recombinaison dans chacun des deux chemins de recombinaison sont les captures par les D^0 . Si $n_f > p_f$, le chemin de recombinaison le plus important sera celui faisant intervenir la capture d'un électron libre par un D^0 .

3.1.2. Temps de recombinaison et temps de capture.

Après avoir calculé dans le chapitre 2 les expressions pour L_{amb} et σ_{ph} en fonction des densités de porteurs libres (Eqs. 2.64 et 2.65), nous sommes intéressés à exprimer celles-ci en fonction des paramètres de notre modèle pour la recombinaison.

$$L_{amb}^2 = \frac{kT}{e} \frac{\mu_n^0 \mu_p^0}{\mu_n^0 / P_f + \mu_p^0 / N_f} \frac{v_p + v_n}{G_B} \quad (2.64)$$

$$\sigma_{ph} = e \mu_n^0 N_f + e \mu_p^0 P_f \quad (2.65)$$

Dans l'expression de la fonction de recombinaison R_{DB} (Eq. 3.13), nous avons défini les temps de capture des porteurs libres comme:

$$\tau_n^0 = \frac{1}{v_{th} N_{DB} \sigma_n^0} \quad \tau_n^+ = \frac{1}{v_{th} N_{DB} \sigma_n^+} \quad \tau_p^0 = \frac{1}{v_{th} N_{DB} \sigma_p^0} \quad \tau_p^- = \frac{1}{v_{th} N_{DB} \sigma_p^-} \quad (3.18)$$

Ces temps de capture ne font pas intervenir les densités de liaisons pendantes dans l'état de charge correspondant: ils ne font intervenir que la densité totale de centres de recombinaison, et ne dépendent ni de n_f ni de p_f .

Nous allons introduire ici les temps de recombinaison:

$$n_f(G) = \tau_n^R(G) G \quad (3.19)$$

$$p_f(G) = \tau_p^R(G) G \quad (3.20)$$

En général, les temps de recombinaison dépendent du taux de génération G . Dans le cas où on décrit le processus de relaxation (i.e. le retour à l'état

stationnaire) d'une densité de porteurs initiale excédentaire, et que la relaxation peut être décrite par un seul temps caractéristique (relaxation exponentielle), ce dernier est égal au temps de recombinaison que nous considérons dans l'état stationnaire (c.f. [Kiréev, 1975]).

Grâce aux définitions (3.19) et (3.20), les expressions (2.65) pour σ_{ph} et (2.64) pour L_{amb}^2 deviennent:

$$\sigma_{ph} = e G (\mu_n^0 \tau_n^R + \mu_p^0 \tau_p^R) \quad (3.21)$$

$$L_{amb}^2 = \frac{kT}{e} (v_n + v_p) \frac{\mu_n^0 \tau_n^R \mu_p^0 \tau_p^R}{\mu_n^0 \tau_n^R + \mu_p^0 \tau_p^R} \quad (3.22)$$

où $\tau_p^R = P_f / G_B$ et $\tau_n^R = N_f / G_B$ sont les temps de recombinaison fixés par le point de travail.

On voit que σ_{ph} et L_{amb}^2 peuvent être exprimés en fonction des produits "mobilité de bande $\times$ temps de recombinaison". Expérimentalement, on caractérisera les propriétés du transport stationnaire dans les couches par le "produit $\mu\tau$ ". Il faudra cependant toujours prendre soin de définir clairement quelle mobilité (mobilité de bande ou mobilité de dérive) et quel temps caractéristique (temps de capture ou temps de recombinaison) interviennent dans les expressions des grandeurs mesurables expérimentalement (c.f. chapitre 6).

En utilisant l'équation de continuité (à l'état stationnaire $R_{DB} = G$), on pourra exprimer τ_n^R et τ_p^R en fonction des temps de capture, de n_f et de p_f :

$$\tau_n^R = \frac{n_f}{R_{DB}} \quad \text{et} \quad \tau_p^R = \frac{p_f}{R_{DB}} \quad (3.23)$$

où R_{DB} est donné par l'expression générale (3.13). On voit que le temps de recombinaison n'est non seulement fonction de la probabilité de capture, qui dépend de la nature du centre de recombinaison, mais également des densités de porteurs libres excédentaires (n_f et p_f).

Il est intéressant de considérer les cas particuliers des rapports n_f/p_f et $\sigma^\pm/\sigma^0$ où l'expression de R_{DB} prend des formes simples.

3.1.2.a Temps de recombinaison dans les couches dopées.

Dans notre modèle, lorsqu'on fait les hypothèses que $n_f \gg p_f$ et $n_f/p_f \gg \sigma^\pm/\sigma^0$, la fonction de recombinaison prend la forme simplifiée:

$$R_{DB} = \frac{p_f}{\tau_p} \quad (3.24)$$

Ces conditions sur la rapport n_f/p_f peuvent être réalisées expérimentalement dans des couches dopées "n".

En utilisant l'équation de continuité $R_{DB} = G$ avec l'expression (3.24) pour R_{DB} et les définitions des temps de recombinaison, on voit que dans ce cas particulier:

$$\tau_p^R = \tau_p^- \text{ et } \tau_n^R = \tau_p^- \frac{n_f}{p_f} \quad (3.25)$$

Le temps de recombinaison des porteurs minoritaires (trous libres) est égal à leur temps de capture et le temps de recombinaison des porteurs majoritaires (électrons libres) fait intervenir le rapport $n_f/p_f \ll 1$; ainsi $\tau_n^R \ll \tau_p^-$.

3.1.2.b Temps de recombinaison dans les couches non-dopées recuites.

Dans notre modèle, lorsqu'on fait les hypothèses que $n_f/p_f \approx \sigma_p^0/\sigma_n^0 \ll 1$, et que $n_f/p_f \approx \sigma^+/\sigma^0$ on trouve le cas particulier où la recombinaison est limitée par la capture du porteur majoritaire. Expérimentalement, ces conditions sur le rapport n_f/p_f seront réalisées dans les couches de a-Si:H non-dopées recuites (c.f. chapitre 5). Dans ce cas, R_{DB} prend la forme simplifiée:

$$R_{DB} = \frac{n_f}{\tau_n^0} \quad (3.26)$$

Et en utilisant l'équation de continuité ($R_{DB} = G$) avec l'expression (3.26) et les définitions des temps de recombinaison, on voit que:

$$\tau_n^R = \tau_n^0 \text{ et } \tau_p^R = \tau_n^0 \frac{p_f}{n_f} \quad (3.27)$$

le temps de recombinaison des électrons libres (porteurs majoritaires) est égal à leur temps de capture et le temps de recombinaison des trous libres (porteurs minoritaires) fait intervenir le rapport $p_f/n_f \ll 1$; il est donc beaucoup plus petit que le temps de capture des électrons. Dans notre modèle, le temps de recombinaison se réduit à un temps de capture lorsqu'on peut poser que la probabilité d'occupation des liaisons pendants dans un des trois états de charge est égale à 1 ($f^0=1$, $f^+=1$ ou $f^-=1$), c.f. aussi le Tableau 3.4.

3.2. Les densités de charges localisées en fonction de celles des porteurs libres.

Dans le paragraphe précédent, nous avons déjà obtenu les expressions liant les densités de liaisons pendantes dans les trois états de charges différents aux densités de porteurs libres n_f et de p_f comme résultat intermédiaire de notre calcul de la fonction de recombinaison R_{DB} . Elles sont données par les équations (3.9) à (3.11). Mais les liaisons pendantes (centres de recombinaison) ne sont pas les seules entités à participer aux densités de charges localisées. Afin d'explicitier la dépendance des densités de charges localisées en fonction des densités de porteurs libres, il faut donc introduire un modèle plus complet pour la densité d'états. Nous avons utilisé le modèle de la densité d'états couramment admis pour le a-Si:H non-dopé. Ce modèle se caractérise par deux queues de bande (densité d'états décroissant exponentiellement des bords de bandes à l'intérieur de la bande "interdite") et par un pic de défauts près du milieu de la bande "interdite" (voir Figure 3.7). Ce modèle de la densité d'états a été proposé principalement pour l'interprétation des mesures du coefficient d'absorption optique [Jackson *et al.* 1981] [Vanecek *et al.* 1983]. Les mesures du coefficient d'absorption optique permettent de montrer que les distributions d'états dans les queues de bande sont à peu près exponentielles et que l'énergie caractéristique de la queue de bande de valence (E_0^V , qui sera définie par l'Eq.(3.29)) est nettement plus grande que celle de la queue de bande de conduction (E_0^C , qui sera définie par l'Eq.(3.28)). Des mesures électriques [Cohen, 1984] et la déconvolution des mesures du coefficient d'absorption optique permettent d'évaluer la position du pic des défauts dans la "bande interdite". Même si cette image de la densité d'états est couramment admise, certains de ses détails (en particulier la position en énergie du pic de défauts, ainsi que la valeur de l'énergie de corrélation U) sont encore l'objet de discussions.

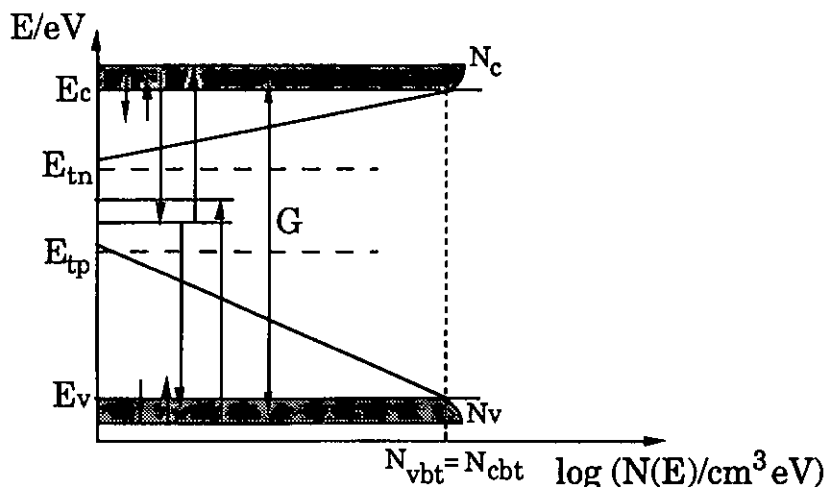


Figure 3.7: Modèle pour la densité d'états considéré pour le cas du α -Si:H non-dopé avec les transitions considérées. N_{cbt} et N_{vbt} sont les densités d'états (nombre d'états/cm³eV) aux bords des bandes; N_c et N_v sont les densités d'états effectives [Overhof et al. 1989] (nombre d'états/cm³), c'est à dire le nombre d'états par unité de volume se trouvant sur une plage d'énergie de largeur kT dans les bandes (surface grise).

Comme nous l'avons illustré à la Figure 3.7, nous allons considérer deux types d'états localisés. Les liaisons pendantes jouent le rôle de centres de recombinaison: leur occupation sont déterminées uniquement par les captures des deux types de porteurs libres. Les états localisés dans les queues de bandes jouent le rôle de pièges: leur occupation est déterminée par la capture et l'émission thermique d'un seul type de porteurs. Dans les paragraphes suivants, nous allons illustrer les résultats que nous avons obtenus au paragraphe 3.2.1. pour les dépendances de ρ_{DB}^+ et de ρ_{DB}^- en fonction de n_f et de p_f (ρ_{DB}^+ et ρ_{DB}^- dépendent de n_f et de p_f , c.f. dans la Figure 3.7 les quatre flèches arrivant sur le pic des liaisons pendantes). Dans le paragraphe 3.2.2, nous allons calculer les densités de charges localisées dans les queues de bandes $n_t(n_f)$ et $p_t(p_f)$ (n_t ne dépend que de n_f et p_t na dépend que de p_f , c.f. flèches dans la Figure 3.7)

3.2.1. Densité de liaisons pendantes chargées en fonction de n_f et p_f

Comme nous l'avons vu au paragraphe 3.1.1, si toute la distribution d'états correspondant aux liaisons pendantes est comprise entre les niveaux de démarcation (ce qui est le cas lorsque G est suffisamment élevé), alors ni l'énergie de corrélation, ni la forme de la distribution d'états pour les liaisons pendantes n'interviennent. C'est seulement la densité totale de liaisons pendantes N_{DB} qui intervient dans notre expression finale pour la fonction de recombinaison (Eq. 3.13). Ainsi, ces deux paramètres de la densité d'états, qui sont parmi les plus controversés, n'apparaissent pas dans notre résultat. Au paragraphe 3.1.1, nous avons obtenu les expressions pour les probabilités d'états de charge f^0 , f^+ et f^- en fonction de n_f et de p_f comme résultat intermédiaire du calcul de R_{DB} . Ces expressions sont valables à la condition que les niveaux de démarcation se trouvent en dehors de la distribution d'états des liaisons pendantes, c'est à dire que les liaisons pendantes jouent le rôle de centres de recombinaison, et les densités de liaisons pendantes chargées et neutres sont fixées par les captures des deux types de porteurs libres photogénérés. Rappelons les expressions que nous avons trouvées:

$$f^+ = \frac{\sigma_p^- \sigma_p^0 p_f^2}{\sigma_p^- \sigma_p^0 p_f^2 + \sigma_n^+ \sigma_p^- n_f p_f + \sigma_n^0 \sigma_n^+ n_f^2} \quad (3.8)$$

$$f^- = \frac{\sigma_n^+ \sigma_n^0 n_f^2}{\sigma_p^- \sigma_p^0 p_f^2 + \sigma_n^+ \sigma_p^- n_f p_f + \sigma_n^0 \sigma_n^+ n_f^2} \quad (3.9)$$

$$f^+ + f^- + f^0 = 1 \quad (3.10)$$

Grâce à celles-ci, nous pouvons calculer comment $\rho_{DB}^0 = f^0 N_{DB}$, $\rho_{DB}^+ = f^+ N_{DB}$ et $\rho_{DB}^- = f^- N_{DB}$ varient lorsque n_f/p_f varie. On peut remarquer que:

$$\frac{f^+}{f^-} = \frac{\sigma_p^- \sigma_p^0 p_f^2}{\sigma_n^+ \sigma_n^0 n_f^2} \quad (3.10')$$

On peut déjà remarquer ici que si $f^+ = f^-$, ce qui est le cas lorsque la neutralité est maintenue par les charges localisées sur les liaisons pendantes (c.f. paragraphe 3.3.2), alors le rapport n_f/p_f prend une valeur unique, déterminée par les valeurs des sections efficaces caractérisant les liaisons pendantes. Dans l'Eq.(3.10'), on voit que si $\sigma_p^-/\sigma_n^+ = \sigma_p^0/\sigma_n^0$, alors $n_f/p_f = 1$. Dans ce cas, si seules les liaisons pendantes gouvernent la neutralité ($\rho_{db}^+ = \rho_{db}^-$), elles n'introduisent pas de dissymétrie entre n_f et p_f . Comme dans le cas de la recombinaison, les expressions pour f^0 , f^+ et f^- vont prendre des formes simplifiées suivant la valeur de n_f/p_f comparée à la valeur de $\sigma_p^\pm/\sigma_n^\pm$. Nous avons représenté à la Figure 3.7 les dépendances de f^+ et f^0 en fonction du rapport n_f/p_f .

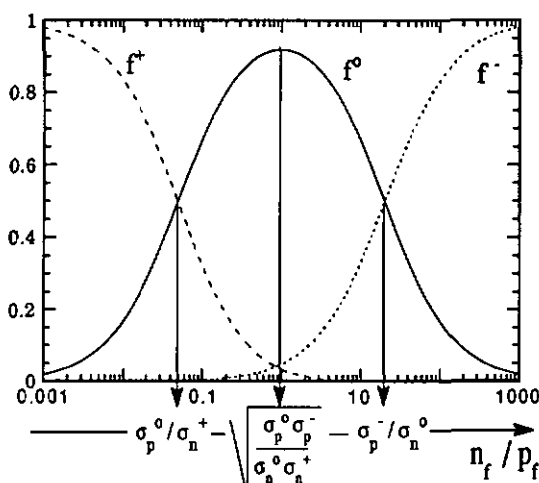


Figure 3.8: Dépendances de f^+ , f et f^- en fonction de n_f/p_f . Nous avons choisi les valeurs particulières pour $\sigma_n^+/\sigma_p^0=20$, $\sigma_p^-/\sigma_n^0=20$, $\sigma_n^0/\sigma_p^0=3$, $\sigma_n^+/\sigma_p^-=3$.

On voit sur la Figure 3.8 que lorsque $n_f/p_f \approx \sigma_p^-/\sigma_n^0$, on a $f^- \approx 1$, lorsque $n_f/p_f \approx \sigma_p^0/\sigma_n^+$, on a que $f^+ \approx 1$. Le maximum de f se trouve en $n_f/p_f = \sqrt{(\sigma_p^0 \sigma_p^-)/(\sigma_n^+/\sigma_n^0)}$. f^+ , f et f^- sont fonctions des deux densités de porteurs libres car électrons et trous sont capturés sur les liaisons pendantes.

3.2.2. Densité de charges dans les queues de bandes en fonction de n_f et de p_f .

Il s'agit maintenant de calculer les densités de charges localisées dans les queues de bandes en fonction de n_f et de p_f .

Alors que les densités de liaisons pendantes sont fonctions de n_f et de p_f parce que nous avons considéré les captures des deux types de porteurs libres sur ces états, les densités de charges localisées dans les queues de bandes quant à elles ne seront fonctions que de la densité de porteurs libres dans la bande considérée. En effet, nous allons négliger les captures et les émissions thermiques des électrons dans la queue de bande de valence, ainsi que les captures et les émissions thermiques des trous dans la queue de bande de conduction.

Dans notre modèle, la densité des états dans les queues de bandes est décrite par:

$$N_{cb}(E) \equiv N_{cbt} \exp\left(\frac{E - E_c}{E_o^c}\right) \quad (3.28)$$

$$N_{vb}(E) \equiv N_{vbt} \exp\left(\frac{E_v - E}{E_o^v}\right) \quad (3.29)$$

où N_{cbt} et N_{vbt} sont les densités d'états au bord des bandes (c.f. Figure 3.7). E_o^c est l'énergie caractéristique de la décroissance exponentielle de la queue de bande de conduction et E_o^v est l'énergie caractéristique de la décroissance exponentielle de la queue de bande de valence. Pour des raisons de simplicité, nous allons poser que l'énergie de corrélation sur les états des queues de bandes est nulle.

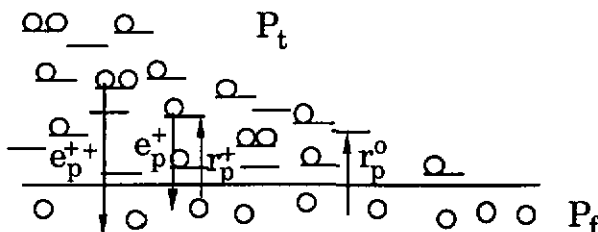


Figure 3.9: Transitions considérées pour le calcul de la densité de charges localisées dans la queue de bande de valence. Le schéma est identique pour les transitions des électrons dans la queue de bande de conduction.

Dans la queue de bande de valence, les états occupés par 0 trous sont neutres. Ceux occupés par 1 trou sont chargés d'une unité de charge positive, et ceux qui sont occupés par 2 trous sont doublement chargés positivement. D'après le principe du bilan détaillé, à l'état stationnaire et pour chaque état d'énergie, on remplit les conditions:

$$e_p^{++} = r_p^+ \quad (3.30)$$

$$e_p^+ = r_p^o \quad (3.31)$$

où e_p^{++} , e_p^+ sont les taux d'émissions, et r_p^+ , r_p^o les taux de capture. Ils sont donnés respectivement par:

$$e_p^{++} = v_{th} \sigma_p^{++} N_v \exp\left(\frac{E_v - E}{kT}\right) N_{vbt}(E) f^{++}(E) \quad (3.32)$$

$$r_p^+ = v_{th} \sigma_p^+ n_f N_{vbt}(E) f^+(E) \quad (3.33)$$

etc..

(L'expression pour les taux d'émission thermique est obtenue en appliquant le principe du bilan détaillé au cas de l'équilibre thermique [Taylor et al. 1972] et celle pour les taux de capture s'obtiennent de la même manière qu'au paragraphe 3.1).

Nous allons utiliser l'hypothèse que les sections efficaces de capture sont identiques pour tous les états de charge, c'est à dire que les effets d'interaction coulombiens sont négligeables. En utilisant la même démarche de calcul que celle utilisée pour le calcul des probabilités d'état de charges des liaisons pendantes, on trouve que $f^{++} \ll f^+ < f^0$: la plupart des états dans la queue de bande de valence sont neutres, et les charges localisées dans cette queue de bande sont surtout des états occupés par un seul électron. f^+ et f^0 sont les fonctions de distribution de Fermi-Dirac, que nous approcherons par les fonctions de distribution de Boltzmann à partir de E_{fp} .

Il en va de même dans la queue de bande de conduction; les états occupés par 0 électrons sont neutres, ceux occupés par 1 électron sont chargés d'une charge élémentaire, et ceux occupés par 2 électrons sont chargés de deux unités de charge élémentaire. En appliquant la même démarche que celle utilisée pour le calcul des probabilités d'occupation d'un état de charge que pour les trous, on trouve que $f^- \ll f^0 < f^+$: la plupart des états localisés dans la queue de bande de conduction sont neutres (zéro électron) et les charges localisées sur ces états sont principalement des états occupés par un seul électron. Les probabilités d'occupations sont les fonctions de distribution de Fermi-Dirac, que nous allons approcher par des fonctions de distribution de Boltzmann à partir de E_{tn} .

Les densités de charges localisées sont calculées en intégrant sur la densité de la densité d'états:

$$p_t = \int_{E_v}^{E_{tp}} N_{vb}(E) f^+(E) dE \quad (3.34)$$

$$n_t = \int_{E_{tn}}^{E_c} N_{cb}(E) f(E) dE \quad (3.35)$$

Finalement, on trouve que:

$$p_t = \frac{N_{vbt} kT}{1 - \alpha_p} \left[\left(\frac{p_f}{N_v} \right)^{\alpha_p} - \frac{p_f}{N_v} \right] \quad (3.36)$$

$$n_t = \frac{N_{cbt} kT}{1 - \alpha_n} \left[\left(\frac{n_f}{N_c} \right)^{\alpha_n} - \frac{n_f}{N_c} \right] \quad (3.37)$$

où $\alpha_p = kT/E_0^v$ et $\alpha_n = kT/E_0^c$.

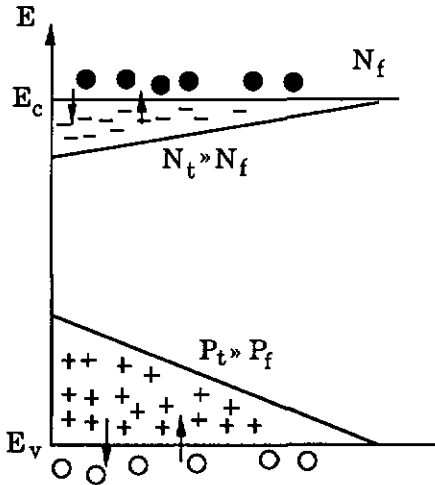


Figure 3.10: Densités de charges localisées dans les queues de bandes et densités de porteurs libres. Les densités de charges localisées dans les queues de bandes ne dépendent que de la densité d'un seul type de porteur libre.

Nous allons considérer des valeurs typiques pour les paramètres intervenant dans les équations (3.36) et (3.37). La densité d'états au bord des bandes (N_{cbt} et N_{vbt}) est de l'ordre de $10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ [Wyrsh, 1991], celle des porteurs libres est de l'ordre de 10^{10} cm^{-3} pour un taux de génération G de $10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ dans du a-Si:H non-dopé. (On peut l'estimer à partir de la mesure de la photoconductivité ou par des simulations numériques [Kocka *et al.*, 1991], [Abelson, 1989]). En utilisant ces valeurs, et lorsque $0.1 < \alpha_p < 0.9$ et $0.1 < \alpha_n < 0.9$, on voit qu'on peut négliger les second termes dans les Eqs. (3.36) et (3.37).

Avec ces conditions sur les valeurs de α_n et α_p , et pour les valeurs numériques citées ci-dessus, on voit que $n_t \gg n_f$ et $p_t \gg p_f$ (c.f. Figure 3.10). Dans le cas du a-Si:H non-dopé, les valeurs typiques des paramètres α_p et α_n sont $\alpha_p = 0.5$ et $\alpha_n = 0.8$. Dans ce cas, les densités de charges localisées dans les queues de bandes sont supérieures aux densités de porteurs libres photogénérés.

Ces résultats sont à peu près identiques à ceux obtenus par [Zeldov *et al.* 1985], la différence tenant au fait que Zeldov a intégré la fonction de distribution de Fermi-Dirac à la place de celle de Boltzmann dans les Eqs. (3.34) et (3.35).

Jusqu'ici, nous avons pas considéré les densités de centres de recombinaison dans les queues de bandes. Nous allons juste mentionner ici que pour calculer les densités de charges localisées en dessous du niveau de démarcation dans les queues

de bandes (c.f Figure 3.3), on tient compte de transitions différentes de celles que nous avons considérées pour le calcul de la charge localisée en dessus du niveau de démarcation. En effet, comme ces états agissent en tant que centres de recombinaison, on néglige les réémissions thermiques et on tient compte des captures des porteurs de signe opposé. Nous traiterons plus en détails le calcul de cette densité de centres de recombinaison dans le chapitre 5, au paragraphe 5.1.3.

3.3. La condition de neutralité en régime stationnaire.

Nous venons de calculer comment les densités de charges localisées dans les queues de bandes et dans les liaisons pendantes dépendent de n_f et de p_f à l'état stationnaire. Pour ces calculs, nous n'avons jamais relié n_f à p_f . En réalité, n_f et p_f seront déterminées, par exemple dans un matériau homogène sous illumination uniforme, par la condition de neutralité. Dans une diode, ils seront reliés par la valeur du champ électrique (loi de Gauss).

Nous allons nous intéresser ici uniquement au cas d'un matériau homogène (dopé ou non) illuminé uniformément dans l'état stationnaire, c'est à dire au cas d'un matériau localement neutre. Les charges que nous avons prise en compte dans notre modèle de densité d'états sont les densités de porteurs libres (n_f et p_f), les densités de porteurs localisés dans les queues de bandes (n_t et p_t) et les liaisons pendantes chargées. Dans le cas des couches dopées, il faudra aussi tenir compte des densités d'atomes dopants ionisés. Ainsi, l'équation de neutralité s'exprime comme:

$$n_f + n_t + \rho_{db}^- + \rho_{ac} = p_f + p_t + \rho_{db}^+ + \rho_{don} \quad (3.38)$$

où ρ_{ac} et ρ_{don} sont les densités d'atomes de dopants ionisés. n_f et p_f seront reliés par l'équation de neutralité (Eq. 3.38) et par l'équation de continuité:

$$R_{pa} = G \quad (3.39)$$

En général, la résolution des Eqs. (3.38) et (3.39) n'est pas possible analytiquement. Nous allons considérer quelques cas particuliers où les équations (3.38) et (3.39) peuvent être résolues analytiquement, dans la perspective de l'interprétation des résultats des mesures, qui seront données au chapitre 5.

3.3.1. Cas du a-Si:H non-dopé recuit.

Dans le cas du a-Si:H non-dopé dans l'état recuit, la densité de liaisons pendantes est relativement faible (10^{15} à 10^{16} cm⁻³). Les queues de bande sont

caractérisées par des énergies $E_g^v \approx 50$ meV et $E_g^c \approx 30$ meV. Comme $E_g^v > E_g^c$, on aura que $p_t \gg n_t$ (Eqs. (3.24) et (3.25), avec la condition $N_{cht} \approx N_{vbt}$). Si on avait seulement des queues de bandes dans notre modèle de densité d'états, la neutralité serait maintenue par $n_t + n_f = p_t + p_f$. A cause de la dissymétrie des queues de bandes, $p_t \gg n_t$ et on aurait que $p_t \gg n_f$. Lorsque les sections efficaces de captures sur les liaisons pendantes chargées et neutres remplissent les conditions $\sigma_p^-/\sigma_n^+ = \sigma_p^0/\sigma_n^0$ (mais très différentes entre elles: $\sigma^+/\sigma^0 \gg 1$), on voit d'après (3.8) et (3.9) que les liaisons pendantes n'introduisent pas de dissymétrie dans les densités de porteurs libres: elles jouent un rôle médiateur sur les densités de porteurs libres. Nous justifierons par les résultats de nos mesures (c.f. chapitre 5) la condition sur les sections efficaces que nous venons d'utiliser. Pour des valeurs de la densité de liaisons pendantes suffisamment basses (a-Si:H non-dopé recuit) et pour les énergies caractéristiques des queues de bande citées plus haut, on aura donc $n_f \approx p_f$ à cause des queues de bandes, et la neutralité de charge est maintenue par:

$$\rho_{db} \approx p_t \quad (3.40)$$

Nous avons dénommé ce régime particulier le régime "mixte", à cause des effets des queues de bande et des liaisons pendantes sur la neutralité. Il faut encore répéter que tous nos calculs ont été faits pour des taux de génération suffisants pour sortir les quasi-niveaux de Fermi de la distribution des liaisons pendantes (c.f. 3.1.1). Les résultats de simulations numériques ([Abelson, 1989], [Kocka et al. 1990]) montrent que cette condition de neutralité apparait dans un domaine d'illumination "moyen".

Dans le cas particulier où 1) $\sigma_p^-/\sigma_n^+ \gg n_f/p_f$ et 2) $\sigma_n^+/\sigma_p^0 \gg p_f/n_f$, les expressions (3.11) et (3.13) deviennent:

$$\rho_{db} = \frac{\sigma_n^0}{\sigma_p^-} \frac{n_f}{p_f} \quad (3.41)$$

$$R_{DB} = \frac{p_f}{\tau_p^0} + \frac{n_f}{\tau_n^0} \quad (3.42)$$

La condition 1) $\sigma_p^-/\sigma_n^+ \gg n_f/p_f$ est la plus délicate des deux conditions à vérifier expérimentalement par une mesure directe. Elle se trouve être nécessaire pour que, dans le cadre de notre modèle, L_{amb} ne dépende pas de N_{DB} , ce que nous avons observé expérimentalement (c.f. chapitre 5). Dans le régime mixte, on a que $n_f \approx p_f$ (à cause des queues de bandes). Donc, d'après (3.11) et (3.13) et avec l'équation de continuité, on a que:

$$R_{DB} = \frac{n_f}{\tau_n^0} = G \quad (3.43)$$

$$\rho_{db} = N_{DB} \frac{\sigma_n^0}{\sigma_p^-} \frac{n_f}{p_f} = p_t = \frac{N_{vbt} kT}{1 - \alpha_p} \left(\frac{p_f}{N_v} \right)^{\alpha_p} \quad (3.44)$$

Il faut remarquer ici que dans l'équation (3.44) on égalise ρ_{ab} (qui est proportionnel à N_{DB}) avec un terme (p_t) qui, lui, ne dépend pas de N_{DB} . Nous discuterons plus loin (paragraphes 3.3.1.b et 3.3.3.a) les conséquences de cette égalité sur le comportement de σ_{ph} et de L_{amb}^2 en fonction de N_{DB} .

En résolvant (3.43) et (3.44), nous allons maintenant voir comment comment n_f et p_f varient avec G et N_{DB} .

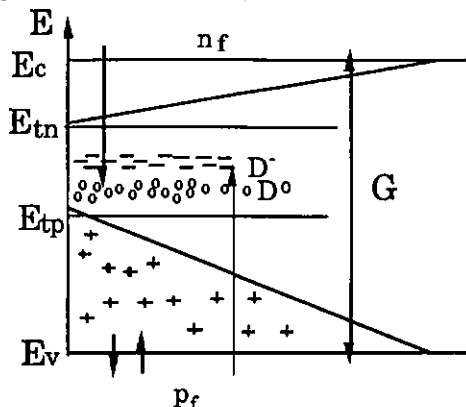


Figure 3.11: Charges localisées et trafics prépondérants dans le cas du régime mixte. La plupart des liaisons pendantes sont neutres; elles participent à la recombinaison ($D^\circ \rightarrow D^- \rightarrow D^\circ$). On considère que les liaisons pendantes n'introduisent pas de dissymétrie entre n_f et p_f . A cause des énergies caractéristiques différentes des queues de bande, $n_f \neq p_f$.

3.3.1.a. Dépendances de n_f et de p_f en fonction de G .

La résolution du système (3.43) et (3.44) conduit à:

$$n_f = \tau_n^0 G \propto G \quad (3.45)$$

$$p_f = (1 - \alpha_p)^{1/(1 + \alpha_p)} N_v \left(\frac{G}{v_{th} \sigma_p N_{vbt} kT N_v} \right)^{1/(1 + \alpha_p)} \propto G^{1/(1 + \alpha_p)} \quad (3.46)$$

$$b = \frac{\mu_n^0 n_f}{\mu_p^0 p_f} \propto G^{\alpha_p/(1 + \alpha_p)} \quad (3.47)$$

Lorsque $N \propto P_f$, l'expression pour la photoconductivité σ_{ph} devient:

$$\sigma_{ph} = e \mu_n^0 N_f \quad (3.48)$$

et celle pour L_{amb}^2 devient (c.f chapitre 2 (Eq. 2.63)):

$$L_{amb}^2 = \frac{kT}{e} (\gamma + 1 + \lambda) \mu_p^0 \frac{P_f}{G} \quad (3.49)$$

En introduisant les relations (3.45) et (3.46) dans ces deux dernières équations, on trouve finalement que:

$$\sigma_{ph} \propto G \quad \gamma=1 \quad (3.50)$$

$$L_{amb}^2 \propto G^{-\alpha_p/(1+\alpha_p)} \quad \lambda = -\frac{\alpha_p}{1+\alpha_p} \quad (3.51)$$

$$b \propto G^{\alpha_p/(1+\alpha_p)} \quad \beta = \frac{\alpha_p}{\alpha_p+1} \quad (3.52)$$

Parce que nous avons considéré des distributions d'états dans les queues de bande exponentielles, nous trouvons des dépendances en lois de puissance avec G .

Nous verrons au chapitre 5 que ces prédictions jouent raisonnablement bien avec nos mesures, compte tenu des hypothèses simplificatrices que nous avons faites (position des quasi-niveau de Fermi, omission des centres de recombinaison dans les queues de bande, sections efficaces de captures des liaisons pendantes indépendantes de l'état de charge dans les queues de bandes et rapport $\sigma^\pm/\sigma^0$ unique). Surtout, nous verrons que ces prédictions sont en meilleur accord avec les résultats des mesures que celles des modèles proposés jusqu'à maintenant [Balberg 1988].

3.3.1.b. Dépendance de n_f et de p_f en fonction de N_{DB}

D'après (3.43), en se souvenant que $\tau_n^0 \propto 1/N_{DB}$, et avec (3.44), on voit que:

$$\sigma_{ph} \propto \frac{1}{N_{DB}} \quad (3.53)$$

$$L_{amb}^2 = \text{const. (en } N_{DB}) \quad (3.54)$$

L'indépendance de L_{amb} avec N_{DB} provient du fait que les charges positives considérées dans l'équation de neutralité sont uniquement les densités de trous localisés dans la queue de bande de valence, qui ne dépendent pas de N_{DB} : les trafics importants qui gouvernent la densité de trous libres sont les trafics de la bande à la queue de bande. Nous négligeons les trafics vers les liaisons pendantes (c.f. Figure 3.11). Ceci signifie que même si l'on modifie la densité de liaisons pendantes N_{DB} , tout en restant dans le domaine où le régime mixte existe, la densité de trous libres sera fixée uniquement par la distribution d'états de la queue de bande de valence. Par contre, du côté de la bande de conduction, la situation est radicalement différente: les trafics de électrons libres vers les états localisés que nous considérons

sont leur capture sur de liaisons pendantes. Ainsi, une variation de N_{DB} affectera directement n_f .

Signalons que dans le cas où $p_f > n_f$ et rempli la condition $\sigma_p^0/\sigma_n^+ \ll n_f/p_f \ll 1$, on trouve $R_{DB} = p_f/\tau_p^0$ (à comparer avec l'Eq. 3.43), et en posant l'équation de neutralité $p_{db}^+ = n_t$ on trouve les prédictions du régime "mixte" pour les trous libres: $\gamma=1$, $\lambda = -\alpha_n/(\alpha_n+1)$, $L_{amb}^2 = \text{const. (en } N_{DB})$ (dans ce cas, comme $p_f > n_f$, L_{amb}^2 dépend de la densité d'électrons libres), et $\sigma_{ph} \propto 1/N_{DB}$ (dans ce cas, σ_{ph} dépend de la densité de trous libres).

Il faut noter que le régime mixte n'existe que dans un certain domaine de taux de génération. Expérimentalement, nous ne sommes pas sortis du domaine de G à partir duquel le régime mixte n'est plus observé. En effet, si nous utilisons des G trop élevés, la couche se dégrade au cours de la mesure, et on mesure l'effet de la dégradation plutôt que les dépendances de σ_{ph} et L_{amb} avec G .

Mais si G devient très important, la densité d'électrons localisés dans les queues de bandes n'est plus négligeable comparée aux densités de liaisons pendantes chargées, et en augmentant G on arrive au stade où la neutralité est maintenue par

$$n_t = p_t \quad (3.55)$$

Dans ce cas, la recombinaison par les centres dans les queues de bande devient importante, et on ne peut plus la négliger. Les densités de porteurs libres varient en suivant des lois de puissance avec G et $b \propto n_f/p_f$ diminue avec G . Si l'on continue encore à augmenter G , on arrive au régime où la neutralité est assurée par:

$$n_f + n_t = p_f + p_t \quad (3.56)$$

Dans ce cas, il faudrait peut-être même considérer la recombinaison entre porteurs localisés. Si l'on considère la recombinaison des porteurs libres sur les centres de recombinaison dans les queues de bandes, la résolution de l'équation de neutralité (Eq. 3.38) requiert une approche numérique et sa résolution montre que dans ce cas, les dépendances de n_f et de p_f avec G s'éloignent de lois de puissance.

3.3.2. Cas du a-Si:H non-dopé dégradé.

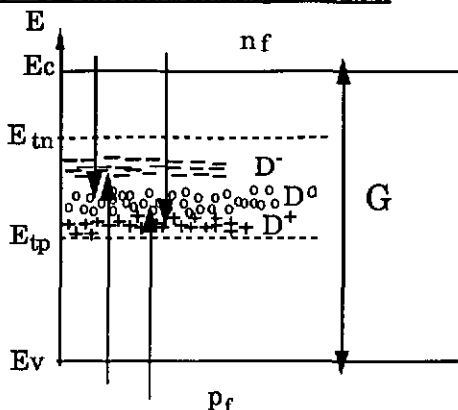


Figure 3.12: Charges localisées et transitions considérées pour le cas du a-Si:H non-dopé dégradé. La neutralité est maintenue par les charges localisées sur les liaisons pendantes.

Dans le cas où

- les charges localisées sur les queues de bandes n'interviennent pas (modèle de densité d'état sans queues de bandes)
- la densité de liaisons pendantes suffisamment élevée pour que les charges localisées dans les queues de bandes peuvent être négligées dans le bilan des charges (couches non-dopées dégradées)
- un léger dopage compense l'effet de la dissymétrie des queues de bandes (couches légèrement dopées "p" possédant un caractère "intrinsèque")

l'équation de neutralité est donnée par:

$$\rho_{db} = \rho_{db}^+ \quad (3.56)$$

Comme $\rho_{db} = N_{DB} f$ et $\rho_{db}^+ = N_{DB} f^+$, on a que $f = f^+$. En utilisant les expressions (3.8) et (3.9), on trouve l'expression liant n_f et p_f lorsque la neutralité est maintenue uniquement par les densités de charges localisées sur les liaisons pendantes. Les valeurs de n_f et de p_f seront déterminées uniquement par les valeurs des sections efficaces et par celle de N_{DB} (c.f. Figure 3.12). Le rapport n_f/p_f est donné par:

$$\frac{n_f^2}{p_f^2} = \frac{\sigma_p^0 \sigma_n^+}{\sigma_n^0 \sigma_p} \quad (3.57)$$

On voit que le rapport n_f/p_f ne dépend pas de N_{DB} et il est fixé par les sections efficaces de capture. Nous verrons au chapitre 5 que lorsque la dégradation dans les couches de a-Si:H non-dopées est suffisante, on observe effectivement que $b = n_f/p_f$ ne dépend pas de N_{DB} . Nous justifierons aussi au chapitre 5, par la mesure de la

valeur de b dans les couches de a-Si:H dégradées, que les rapports des sections efficaces de capture remplissent la condition $\sigma_n^0/\sigma_p^0 = \sigma_p^+/\sigma_n^+$. Dans ce cas, on voit d'après l'Eq. (3.57) que $n_f/p_f=1$ et en considérant comme dans les cas précédents que $\sigma^0 \ll \sigma^+$, l'équation de continuité devient:

$$R_{DB} = \frac{n_f}{\tau_n^0} + \frac{p_f}{\tau_p^0} = G \quad (3.58)$$

avec $n_f=p_f$. On peut déjà remarquer ici que $n_f \ll G$ et $p_f \ll G$ ($v_p=1$ et $v_n=1$).

En définissant :

$$\tau = \frac{\tau_n^0 \tau_p^0}{\tau_n^0 + \tau_p^0} \quad (3.59)$$

$$\mu_{amb} = \frac{\mu_n^0 \mu_p^0}{\mu_n^0 + \mu_p^0} \quad (3.60)$$

et en reprenant l'expression pour L_{amb}^2 (2.56)

$$L_{amb}^2 = \frac{kT}{e} \frac{\mu_n^0 \mu_p^0}{\mu_n^0/p_f + \mu_p^0/n_f} \frac{v_p + v_n}{G} \quad (2.56)$$

on trouve dans ce cas que:

$$L_{amb}^2 = 2 \frac{kT}{e} \mu_{amb} \tau \quad (3.61)$$

$$\sigma_{ph} = (\mu_n^0 + \mu_p^0) G \tau \quad (3.62)$$

C'est à dire que:

$$L_{amb}^2 = \text{const(en } G) \quad \lambda=0 \quad (3.63)$$

$$\sigma_{ph} \propto G \quad \gamma=1 \quad (3.64)$$

et :

$$L_{amb}^2 \propto 1/N_{DB} \quad (3.65)$$

$$\sigma_{ph} \propto 1/N_{DB} \quad (3.66)$$

On voit que dans ce régime, les comportements de L_{amb}^2 et de σ_{ph} en fonction de G et de N_{DB} , sont tout à fait différents que dans le cas du régime mixte.

3.3.3. Cas du a-Si:H légèrement dopé, non dégradé.

Dans le cas où on ajoute dans le a-Si:H une densité d'atomes dopants ionisés à peu près égale à celle des liaisons pendantes ($N_{DB} \approx 10^{16}$ à 10^{17} cm^{-3}), les atomes dopants ionisés vont fortement influencer la manière dont la neutralité est établie dans le matériau, sans trop influencer la densité d'états ni la microstructure (voir

chapitre 5). De telles densités de dopants peuvent aussi résulter de l'incorporation involontaire d'impuretés dans les couches (voir par exemple [Favre *et al.* 1991]).

Dans le cas d'un dopage n, l'équation de neutralité devient:

$$n_f + n_t + \rho_{db} = p_f + p_t + \rho_{db}^+ + \rho_{don}^+ \quad (3.67)$$

Les atomes dopants (donneurs) actifs sont ionisés positivement (ils libèrent un électron).

Dans le cas où $\rho_{don}^+ = N_{DB}$, l'équation de neutralité devient:

$$n_t + \rho_{db} = p_t + \rho_{don}^+ \quad (3.68)$$

et avec la condition $n_f/p_f \approx \sigma^\pm/\sigma^0$ (que le dopage "n" permet de remplir) l'équation de continuité devient:

$$R_{DB} = \frac{p_f}{\tau_p} = G \quad (3.69)$$

Lorsque $n_f/p_f \approx \sigma^\pm/\sigma^0$, la plupart des liaisons pendantes sont ionisées négativement (c.f. Eq. (3.9)):

$$\rho_{db}^- = N_{DB} \quad (3.70)$$

Dans le cas où $\rho_{db}^- = N_{DB}$ et $\rho_{don} = N_{DB}$, il faudra que $n_t = p_t$ (Eq. 3.68). Dans la mesure où on l'on atteint expérimentalement les conditions où $n_f/p_f \approx \sigma^\pm/\sigma^0$ et $n_t = p_t$ (que ce soit par dopage volontaire, par incorporation involontaire d'impuretés ou par un taux de génération très élevé), les calculs ci-dessous sont applicables à la discussion.

En utilisant l'équation (3.69) avec la condition $n_t = p_t$, et en utilisant les expressions (3.36) et (3.37), on trouve que $n_f \propto G^{\alpha_p/\alpha_n}$, $p_f \propto G$. Comme n_f/p_f , l'expressions pour σ_{ph} devient $\sigma_{ph} \approx e \mu_n^0 n_f$ et celle pour L_{amb}^2 devient (Eq. 2.62) $L_{amb}^2 = (kT/e) \mu_p^0 (p_f/G) (\gamma + 1 + \lambda)$. Ainsi, on trouve que:

$$\sigma_{ph} \propto G^{\alpha_p/\alpha_n} \quad \gamma = \alpha_p/\alpha_n \quad (3.71)$$

$$L_{amb}^2 \approx \text{const. (en G)} \quad \lambda = 0 \quad (3.72)$$

On trouve les dépendances suivantes de n_f et de p_f avec N_{DB} : $n_f \propto N_{DB}^{-\alpha_p/\alpha_n}$ et $p_f \propto N_{DB}^{-1}$ donc:

$$\sigma_{ph} \propto N_{DB}^{-\alpha_p/\alpha_n} \quad (3.73)$$

$$L_{amb}^2 \propto N_{DB}^{-1} \quad (3.74)$$

A partir des mesures d'absorption optique, on trouve que dans le a-Si:H $\alpha_p/\alpha_n = E_g^c/E_g^v = 0.5$. On voit que dans ce cas, σ_{ph} n'est pas inversément proportionnelle à N_{DB} : elle sera moins sensible à l'augmentation de N_{DB} que L_{amb} . Ce résultat particulier provient de l'égalité stricte que nous avons posée en écrivant $n_t = p_t$.

En général, lorsque $p_{don} \neq N_{DB}$, et lorsque $p_t = n_t$, la résolution de l'équation (3.67) requiert une approche numérique, ceci en utilisant les expressions (3.36) pour $n_t(n_f)$, (3.37) pour $p_t(p_f)$ et (3.11) pour $p_{db}(n_f)$ et en balayant un domaine de n_f et de p_f jusqu'à ce que l'égalité (3.67) soit vérifiée.

3.3.3.a Limite entre le régime "mixte" et le cas "dopé n".

Dans notre modèle, l'apparition des divers comportements dépend de manière cruciale du rapport n_f/p_f comparé au rapport $\sigma_p^{\pm}/\sigma_n^0$. En particulier, le "régime mixte" apparaît dans notre modèle dans le cas où $n_f \approx p_f$ et lorsque la condition $\sigma_p^0/\sigma_n^0 \approx n_f/p_f \approx \sigma_p^-/\sigma_n^0$ est remplie. (Nous verrons au chapitre 5 que les prédictions de notre modèle dans le cas du régime mixte sont en bon accord avec les comportements que nous avons observés expérimentalement dans les couches de a-Si:H non-dopées).

Le régime "dopé n" apparaît dans notre modèle lorsque la condition $n_f/p_f \approx \sigma_p^-/\sigma_n^0 \approx \sigma_p^0/\sigma_n^0$ est remplie. (Nous verrons au chapitre 5 que ce régime prédit les comportements observés dans les couches dopées "n").

Ainsi, dans notre modèle, l'apparition d'un régime ou de l'autre dépend du rapport n_f/p_f comparé à σ_p^-/σ_n^0 . Afin de cerner la transition du régime mixte au régime "dopé n", nous allons traiter le cas où $n_f/p_f \approx \sigma_p^0/\sigma_n^0$ et $\sigma_p^-/\sigma_n^0 \approx \sigma_p^0/\sigma_n^0$, sans poser de condition entre n_f/p_f et σ_p^-/σ_n^0 . On trouve que:

$$p_{db} = N_{DB} \frac{1}{\frac{p_f \sigma_p^-}{n_f \sigma_n^0} + 1} \quad (3.75)$$

$$1/\tau_p^R = \frac{1/\tau_p^-}{\frac{p_f \sigma_p^-}{n_f \sigma_n^0} + 1} \quad (3.76)$$

On voit que la valeur du rapport $(p_f \sigma_p^-)/(n_f \sigma_n^0)$ comparée à 1 permet de dégager les deux cas extrêmes que nous avons traités séparément. En effet,

- lorsque $p_f/n_f \approx \sigma_p^0/\sigma_n^0$, le terme 1 dans le dénominateur devient négligeable, et à partir de l'Eq.(3.75), on retrouve l'Eq. (3.41) du régime mixte

- lorsque $p_f/n_f \approx \sigma_p^-/\sigma_n^0$, la fraction dans le dénominateur devient négligeable devant 1 et à partir de l'Eq.(3.75), on retrouve l'équation (3.70) du cas dopé "n".

(De la même manière, on peut vérifier que l'équation (3.76) se réduit aux expressions des temps de recombinaison des trous libres des deux cas extrêmes). Ainsi, on voit que la comparaison de $(p_f \sigma_p^-)/(n_f \sigma_n^0)$ devant 1 permet de juger si l'on est dans l'un ou l'autre des régimes. Pour la discussion des résultats de nos mesures au chapitre 5, nous considérerons qu'un rapport $(p_f \sigma_p^-)/(n_f \sigma_n^0) = 10$ est

négligeable par rapport 1. C'est à dire que nous considérerons que lorsque $\sigma_p^-/\sigma_n^0=10$ n/p_f , on se trouve dans le régime mixte.

Le régime mixte est particulier dans le sens où, dans le cadre de notre modèle, c'est le seul régime qui prédise que L_{amb}^2 ne dépend pas de N_{DB} . Nous verrons au chapitre 5 que dans les couches non-dopées on observe dans certaines conditions que L_{amb}^2 ne dépend pas de N_{DB} . Lorsqu'on pose l'équation de neutralité:

$$\rho_{db} = K \quad (3.77)$$

où K est la densité de charges positives qui ne dépend pas de N_{DB} ($K=p_t$ dans le régime mixte)

on voit d'après l'Eq. (3.75) que pour vérifier l'équation de neutralité (Eq. 3.77) lorsque N_{DB} varie, le rapport n/p_f doit varier et cet effet doit être non-négligeable devant 1. Si l'on compare maintenant l'Eq.(3.76) avec l'Eq. (3.75), on voit que l'égalité (3.77) va aussi entraîner que τ_p^R est constant en N_{DB} . Comme nous avons considéré le cas n/p_f , $L_{amb}^2 \propto \tau_p^R$, donc L_{amb} est constante en N_{DB} .

3.3.4. Effets du dopage sur la densité de charges localisées.

A ce stade de la discussion de notre modèle, on peut se demander quelles sont les différences entre les effets des dopants dans les semiconducteurs cristallins et amorphes dans les mesures effectuées hors équilibre thermique, sous illumination homogène. Nous n'allons discuter ici que le cas des dopages légers (0.1 à 10 ppm de dopant en phase gazeuse), car des dopages plus importants dans le a-Si:H modifient complètement la densité d'états et éventuellement la microstructure (pour une revue, voir [Beyer, Overhof 1984]). Nous ne considérerons que l'effet de la quantité n/p_f sur les densités des différents types de charges localisées, et ceci lorsque la densité d'états dans la bande "interdite" reste à peu près constante.

Dans le cas cristallin on peut distinguer entre deux cas extrêmes:

- $\sigma_{ph}/\sigma_{dark} \gg 1$: les densités de dopants ionisés ne jouent plus aucun rôle sur le rapport n/p_f , qui sera fixé par le mécanisme de recombinaison particulier considéré et, par conséquent, ne pourra pas être varié par dopage.

- $\sigma_{ph}/\sigma_{dark} \approx 1$: l'effet de l'illumination sera négligeable: les densités de porteurs photogénérés sont négligeables par rapport aux densités de porteurs libres à l'équilibre thermique, qui seront alors fixées par la densité de dopants ionisés.

Dans le a-Si:H, pour les dopages légers ($\rho_{don} \approx N_{DB}$), le rapport $\sigma_{ph}/\sigma_{dark} \gg 1$ (c.f. Chapitre 5). Est-il justifié dans ce cas de dire, comme on le voit dans [Lyiou Yang et al. 1990], [Kocks et al. 1991] que si la couche a été dopée type p (respectivement type n), alors sous illumination les porteurs majoritaires seront aussi les trous (respectivement les électrons)?

Comme nous le montre notre modèle, l'effet des dopants dans le a-Si:H est tout différent que celui dans les semiconducteurs cristallins. Dans notre modèle, l'effet des quelques ppm d'atomes dopants ionisés est de modifier radicalement (à cause de la contrainte de la neutralité de charge) la densité de charges localisées, en particulier celle sur les centres de recombinaison (ρ_{db}^- et ρ_{db}^+) (dans les cas qui nous intéressent, sans modifier profondément la densité d'états). Par conséquent, les porteurs libérés par les dopants ionisés vont surtout se trouver sur des états localisés. On voit d'après (3.8) et (3.9) que le type de porteur majoritaire ainsi que sa densité sont déterminées par la recombinaison sur des centres dont l'état de charge moyen est gouverné par le type et la densité d'atomes dopants ionisés.

Ainsi, dans le cas des légers dopages, notre modèle nous permet de dire que dans les couches de a-Si:H légèrement dopées, même si $\sigma_{ph} \gg \sigma_{dark}$, la type de porteurs photogénérés majoritaire sera déterminé par le dopage. On devrait donc observer une corrélation entre la densité d'atomes ionisés et les valeurs de σ_{ph} et L_{amb} . L'évidence expérimentale de cette prédiction de notre modèle sera donnée au chapitre 5 (mesures de σ_{ph} et de L_{amb} sur des couches légèrement dopées): on observe que le rapport n/p_f et les valeurs de σ_{ph} et L_{amb} mesurés sous illumination varient dans une large gamme sous l'effet du dopage.

3.4. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons introduit un modèle de la recombinaison où les porteurs libres recombinaient par capture sur les liaisons pendantes. Nous avons calculé les densités de charges localisées sur ces états (ρ_{db}^- et ρ_{db}^+) en fonction des densités de porteurs libres. Parce que ces centres de recombinaison possèdent trois états de charge, deux chemins de recombinaison apparaissent dans le modèle. La prépondérance de l'un ou l'autre des chemins dépendra de manière cruciale du rapport des densités de porteurs libres n_f/p_f , comparé à celui des sections efficaces de capture σ^+/σ^- . La définition des temps de recombinaison nous permet d'exprimer σ_{ph} et L_{amb} en fonction des produits "mobilité de bande $\times$ temps de recombinaison". Les temps de recombinaison dépendent du mécanisme de recombinaison particulier (i.e des temps de capture) et des densités de porteurs libres.

En complétant le modèle de la densité d'états avec des queues de bandes et en utilisant le principe du bilan détaillé, nous pouvons calculer les densités de charges localisées dans les queues de bandes en fonction des densités de porteurs libres. Ainsi, finalement, nous avons obtenu des expressions pour les dépendances des quatre types différents de charges localisées (n_t , p_t , ρ_{db}^- et ρ_{db}^+) en fonction de n_f et de p_f .

L'équation de neutralité (qui prévaut dans les matériaux homogènes sous illumination uniforme) et l'équation de continuité nous permettent de relier ces deux modèles. Ainsi nous avons pu prédire les dépendances de n_f et de p_f avec le taux de génération (G) et avec la densité de liaisons pendantes (N_{DB}).

Comme on peut exprimer σ_{ph} et L_{amb} en fonction des densités de porteurs libres, on peut prédire les dépendances de ces grandeurs mesurables avec N_{DB} et G . Suivant la gamme d'illumination et le type de couches (couches dopées ou non, dégradées ou non), des dépendances différentes de L_{amb} et σ_{ph} avec N_{DB} et de G peuvent être prédites.

Le paramètre clé de notre modèle, gouvernant l'apparition des divers comportements et la recombinaison, est le rapport n_f/p_f comparé à σ^+/σ^- (c.f. Figure 3.13).

$\frac{n_f}{p_f} \ll \frac{\sigma_p^0}{\sigma_n^+}$	$\frac{\sigma_p^0}{\sigma_n^+} \ll \frac{n_f}{p_f} \ll \frac{\sigma_p^0}{\sigma_n^0}$	$\frac{n_f}{p_f} \approx 1$	$\frac{\sigma_p^0}{\sigma_n^0} \ll \frac{n_f}{p_f} \ll \frac{\sigma_p^-}{\sigma_n^-}$	$\frac{n_f}{p_f} \gg \frac{\sigma_p^-}{\sigma_n^-}$	n_f/p_f
dopé "p" $\gamma = \alpha_p / \alpha_n$ $\lambda = 0$	mixte "p" $\gamma = 1$ $\lambda = -\frac{\alpha_n}{1 + \alpha_n}$	dégradé $\gamma = 1$ $\lambda = 0$	mixte "n" $\gamma = 1$ $\lambda = -\frac{\alpha_p}{1 + \alpha_p}$	dopé "n" $\gamma = \alpha_p / \alpha_n$ $\lambda = 0$	

Figure 3.13: Différents régimes apparaissent suivant le rapport n_f/p_f comparé à $\sigma^\pm/\sigma^0$. Les exposants des lois de puissance de $\sigma_{ph}(G)$ (γ) et de $L_{amb}(G)$ (λ) dépendront de la valeur de n_f/p_f dans la couche considérée.

Notre modèle permet aussi de vérifier (pour les faibles dopages qui ne modifient pas la densité d'états localisés) que même si le rapport $\sigma_{ph}/\sigma_{dark}$ est très élevé, le type ainsi que la densité de porteurs majoritaires lorsque la couche est illuminée sera déterminé par le type et la densité de dopant ionisés incorporés, ce qui n'est pas le cas dans les semiconducteurs cristallins. En effet, dans notre modèle, la densité de dopants ionisés va fortement influencer la densité de charges localisées sur les centres de recombinaison, et en conséquence, la densité des porteurs libres photogénérés.

3.5. Références

- Abelson, 1989, J. Non-Cryst. Solids, **114**, 450.
- Balberg, I., Delahoy, A.E., Weakliem, H., 1988, Proceedings of the 20th IEEE Specialists Conference, Las Vegas, USA.
- Beyer, W., Overhof, H., in *Semiconductors and Semimetals*, edited by J.I. Pankove, (Academic Press, New York), vol. 21C, p.257.
- Liyou Yang, Catalano, A., Arya, R.R., Balberg, I., 1990, Appl. Phys. Lett. **57** (9), 908.
- Chih-Tang Sah, Shockley W., 1958, Phys. Rev. **109**, (4), 1103.
- Cohen, J.D., in *Semiconductors and Semimetals*, edited by J.I. Pankove, (Academic Press, New York), vol. 21C, p.9 pour un article de revue.
- Dersch, H., Schweitzer L., Stuke, J., 1983, Phys. Rev. B, **28** (8), 4678.
- Crandall, R.S., 1984, in *Semiconductors and Semimetals*, edited by J.I. Pankove, (Academic Press, New York), vol. 21B, p.257 pour un article de revue.
- Favre, M., Shah, A.S., Hubin, J., Bustarret, E., Hachicha, M.A., Basrour, S., 1991, Non-Cryst. Solids, **137&138**, p.335.
- Hack, M., Guha, S., Shur, M., 1984, Phys. Rev. B, **30** (12), p. 6991.
- Hall, R. N., 1952, Phys. Rev. **87**, p. 387

- Jackson, W.B., Amer, 1982, Phys. Rev. B, 25, p.5559
- Kiréev, P., 1975, in *"La physique des semiconducteurs"*, Traduction française, Editions Mir, Moscou, p.481-499.
- Levin, E., Marianer, S., Shklovskii, B., Fritzsche, H., 1992, J. of Non-cryat. Solids, 137&138, 559.
- Main, C., Berkin, J., Merazga A., 1991, in *New Physical Problems in Electronic Materials*, Proceedings of the 6th International School on Condensed Matter Physics, Varna 1990, aditors M. Boriassov, N. Kirov, J.M. Marshall and A. Vavrak, World Scientific, 55-86.
- Morgado, E., 1991, Phil. Mag B, 1991, 63, 529.
- Pandya, R., Schiff, E., 1985, Phil. Mag. B, 52 (6), 1075.
- Shah, A., Hubin, J., Sauvain, E., Proceedings of the 5th PVSEC Conference, Tokyo, Japan, 1990.
- Shah, A., Hubin, J., Sauvain, E., 1992, Proceedings of the 6th PVSEC Conference, New-Dehli, India, Ed. B.K. Das, S.N. Singh, Oxford &IBH , New Dehli, p.685.
- Schockley, W., Read, W. T., 1952, Phys. Rev. 87-5, 835
- Spear W.E., Hourd, A.C., Kinmond, S., 1985, J. of Non-Cryst. Solids, 77&78, 607.
- Street, R.A., 1982,
- Street, R.A., 1984 a), in *Semiconductors and Semimetals*, edited by J.I. Pankove, (Academic Press, New York), vol. 21B, p.9.
- Street, R.A., 1984, Phil. Mag. B, 49, L15.
- Stutzmann, M., Jackson, W.B., Tsai, C.C., 1985, Phys. Rev. B, 32 (1), 23.
- Taylor, G. W., Simmonds, J. G., 1972, J. Non-Cryst. Solids, 8-10, 940
- Vaillant, F., Jousse, D., 1986, Phys. Rev. B, 34 (6), 4088.
- Vanecek, M., 1983, Sol. En. Mat. 8, 411.
- Wyrsch, N., 1991, Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel.
- Zeldov, E., 1985, Solid State Comm., 56 (10), 867.

4. LA TECHNIQUE DU RESEAU DE PORTEURS STATIONNAIRE (Steady-State Photocarrier Grating, SSPG)

Dans les chapitres précédents, nous avons établi les bases de la théorie permettant de comprendre comment la longueur de diffusion ambipolaire apparaît dans la résolution des équations classiques du transport, et comment elle dépend des paramètres du modèle particulier de la densité d'états et de la recombinaison que nous avons considéré. En particulier, avec la définition des temps de recombinaison, dans le cas où $N_F \gg P_F$ (ou $P_F \gg N_F$), on peut exprimer la longueur de diffusion ambipolaire comme le produit "mobilité de bande $\times$ temps de recombinaison" des porteurs libres minoritaires et la photoconductivité comme le produit "mobilité de bande $\times$ temps de recombinaison" des porteurs libres majoritaires.

Dans la première partie de ce chapitre (paragraphe 4.1), nous allons brièvement mentionner les techniques de mesure les plus courantes qui permettent de mesurer des produits "mobilité $\times$ temps caractéristique" dans l'état stationnaire; elles ont, pour la plupart, été développées pour la caractérisation du silicium cristallin, et nous discuterons les limitations de leur utilisation pour l'évaluation des paramètres du transport (produits "mobilité $\times$ temps caractéristique") dans le a-Si:H. La méthode de mesure de la longueur de diffusion ambipolaire dans le a-Si:H la plus prometteuse est la méthode du "réseau de franges stationnaire" (Steady-State Photocarrier Grating, SSPG). C'est cette technique de mesure que nous avons utilisée pour l'évaluation de L_{amb} et de σ_{ph} dans les couches que nous avons caractérisées. Nous allons en présenter les détails expérimentaux dans le paragraphe 4.2. Puis, dans le paragraphe 4.3, nous allons établir l'équation qui permet d'évaluer L_{amb} à partir des grandeurs directement mesurables dans l'expérience. Nous allons montrer que l'observation de la faible variation de la longueur mesurée par SSPG ainsi que l'observation d'une dépendance particulière de la grandeur mesurable montrent que la longueur évaluée expérimentalement est bel et bien L_{amb} . Le calcul d'erreur sur l'évaluation de L_{amb} , de σ_{ph} et de b sera donné en annexe.

4.1. Mesure des paramètres caractérisant le transport.

Les quatre paramètres importants apparaissant dans la description classique des phénomènes de transport (c.f. chapitres 2 et 3) sont les mobilités (μ_n^0 et μ_p^0) et les

temps caractéristiques qui sont associés à chacun des deux types des porteurs qui participent au transport. Pour caractériser ce dernier, il s'agit donc en général de mesurer μ et τ pour chacun des deux porteurs. Dans le cas des semiconducteurs cristallins, les couches utilisées en pratique pour fabriquer des dispositifs sont dopées. Il n'est alors nécessaire que de mesurer les paramètres du porteur qui gouverne le fonctionnement du dispositif particulier. Il existe une vingtaine de techniques de mesure de la mobilité et du temps de vie des porteurs majoritaires et minoritaires. On peut les diviser en deux groupes: les techniques transitoires (surtout utilisées pour la mesure du temps de capture) et les techniques stationnaires. Nous n'allons nous intéresser, dans le cadre de cette thèse, qu'aux techniques de mesure stationnaires. Les plus utilisées parmi ces dernières pour caractériser le transport dans les semiconducteurs cristallins sont l'effet Hall (densités de porteurs majoritaires et minoritaires), la photoconductivité (porteurs majoritaires), l'effet photoélectromagnétique ("PME") (porteurs minoritaires) et l'effet de phototension ("Surface Photovoltage") (porteurs minoritaires).

Pour mesurer les propriétés du transport des porteurs minoritaires, on mesure en général leur longueur de diffusion afin d'en évaluer le produit $\mu\tau$. Ensuite, une mesure indépendante est utilisée pour évaluer τ . Ainsi, le processus de diffusion est à la base de plusieurs techniques de caractérisation des propriétés du transport des porteurs minoritaires dans les semiconducteurs cristallins dopés. Ce processus apparaît lorsque la distribution spatiale des porteurs excités dans la mesure n'est pas uniforme. Il existe deux moyens expérimentaux permettant d'obtenir des gradients de porteurs. Le premier est une photogénération non uniforme de porteurs dans un semiconducteur homogène. Le second moyen est d'utiliser des jonctions, où le semiconducteur est inhomogène (jonctions p-n, diodes Schottky, transistors). On peut donc subdiviser les techniques expérimentales stationnaires de mesure de la longueur de diffusion en deux groupes: celles qui utilisent des dispositifs et celles qui utilisent une excitation non uniforme dans un semiconducteur homogène.

4.1.1. Mesures de la longueur de diffusion dans les semiconducteurs amorphes.

La plupart des méthodes de mesure de la longueur de diffusion dans les semiconducteurs amorphes ont été dérivées de celles utilisées pour la caractérisation des semiconducteurs cristallins. Comme nous l'avons signalé, ces mesures ont fait leurs preuves pour la mesure de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires dans les semiconducteurs cristallins dopés. Il faut donc faire

attention lorsque l'on applique ces mesures à des semiconducteurs non-dopés parce qu'il n'est plus possible d'y définir clairement le porteur minoritaire.

Nous voulons caractériser le transport dans des couches de a-Si:H. Comme nous l'avons vu au chapitre 2 et 3, lorsque $N_A \gg P_f$ (ou $P_f \gg N_f$), la mesure de la photoconductivité permet d'évaluer le produit $\mu\tau$ des porteurs libres majoritaires. Quant à l'évaluation du produit $\mu\tau$ des porteurs minoritaires, on a pensé, par analogie avec le cas cristallin dopé, que les techniques qui avaient fait leurs preuves dans ce dernier cas allaient permettre de mesurer les propriétés du transport des porteurs libres minoritaires dans le a-Si:H. Cette analogie a conduit à des résultats erronés dans le cas de la technique "Surface Photo Voltage" (SPV) [MacElheny *et al.* 1987], à des difficultés de mesures pour l'effet PME [Moore, 1980]. La méthode SPV [Moore, 1984] était la plus utilisée, il y a encore quelques années, pour la détermination des propriétés du transport des trous dans le a-Si:H non-dopé. Dans cette technique, on utilise une diode Schottky que l'on illumine avec de la lumière monochromatique non-uniformément absorbée. On photogénère ainsi une densité non-uniforme de porteurs. On varie la distribution des porteurs photogénérés en utilisant de la lumière monochromatique de différentes longueurs d'onde, c'est à dire de différente longueur de pénétration. Lorsque les porteurs photogénérés parviennent par diffusion jusque dans la zone de déplétion, ils vont y modifier la charge d'espace et donc la tension en circuit ouvert. On détermine la valeur de la longueur de diffusion à partir de la mesure de l'intensité lumineuse nécessaire pour maintenir la tension en circuit ouvert constante. Une des conditions de base nécessaire pour l'évaluation correcte de la longueur de diffusion par cette méthode est que la longueur de diffusion soit beaucoup plus grande que l'épaisseur de la zone de déplétion, faute de quoi l'effet de la dérive dans cette zone influencera le résultat. Cette condition n'est pas aisément remplie dans le a-Si:H. Plusieurs "trucs" expérimentaux ont été proposés afin de remplir cette condition [Moore, 1984], [Chiang *et al.* 1986]. Mais des simulations numériques [MacElheny *et al.*, 1987] ont montré que la longueur caractéristique évaluée par SPV est une combinaison complexe de la longueur de dérive et de la longueur de diffusion ambipolaire à cause des effets de la zone de déplétion sur la mesure. Ainsi, cette technique ne permet que d'évaluer une borne supérieure à la valeur de la longueur de diffusion. C'est pourquoi, depuis quelques années, la mesure de la longueur de diffusion dans le a-Si:H avec la technique SPV a été abandonnée.

Nous pouvons mentionner la méthode de la "tache volante" (Flying Spot Technique, FST) [Ryvkin, 1964] qui a été récemment appliquée à la mesure de la longueur de diffusion ambipolaire dans le a-Si:H non-dopé [Vieira *et al.* 1991]. Elle offre une alternative à la mesure de SPV. Mais elle risque de souffrir du même

défaut, parce qu'elle nécessite aussi l'utilisation d'une diode. Les effets des zones de déplétion sont négligés, alors qu'ils pourraient jouer un rôle important.

La mesure du rendement de collection dans une cellule p-i-n (dénommée aussi "Hecht plot" stationnaire) a aussi été proposée pour la détermination du produit $\mu\tau$ des porteurs minoritaires (nous pouvons préciser ici que le τ apparaissant dans les expressions du rendement de collection sont les temps de capture; nous évoquerons cette question au chapitre 6). On mesure la caractéristique courant-tension (I-V) de la diode illuminée, en appliquant une polarisation inverse (c.f. Figure 4.1). Dans cette situation, le champ électrique E_0 présent dans la couche i est uniforme, et le transport dans cette couche peut être décrit en négligeant la diffusion. Les seules pertes qui font qu'on ne collecte pas tous les porteurs photogénérés dans la couche sont les pertes dues à la recombinaison des porteurs.

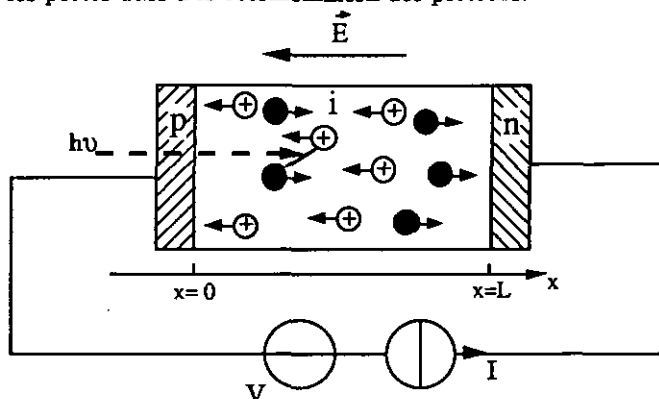


Figure 4.1: Collection des porteurs dans une cellule polarisée avec une tension inverse.

Actuellement, le type de porteur auquel doit être attribuée la valeur du produit $\mu\tau$ évaluée par cette technique est controversé. [Chu *et al.* 1989] proposent que le $\mu\tau$ ainsi mesuré est le plus petit des deux produits $\mu\tau$ (les trous dans les couches non-dopées). Par contre, [Crandall, 1989] prétend que le produit $\mu\tau$ ainsi évalué est le plus grand des deux, (celui des électrons dans les couches non-dopées). Quant à [Shah *et al.* 1990], ils ont montré que le choix de la forme de la fonction de recombinaison choisie pour décrire les pertes de collection détermine le type de porteur limitant. En particulier, si l'on utilise la fonction de recombinaison de Shockley-Read-Hall (c.f. chapitre 2), on trouve que ce sont les porteurs possédant le plus grand produit $\mu\tau$ qui limitent le rendement de collection. Par contre, si l'on utilise la fonction de recombinaison R_{DB} , on trouve que ce sont les porteurs possédant le plus petit $\mu\tau$ qui limitent la collection.

4.1.2. Techniques basées sur la création d'un réseau de franges d'interférences.

La technique primitive de mesure de la longueur de diffusion basée sur la création d'un réseau de franges d'interférences a été introduite par [Kogelnik, 1969] et [Woerdman, 1970]. Cette technique transitoire est dénommée "Transient Grating" (TG): un "mode locked" laser produit des impulsions lumineuses (10 ps - 10 ns). Ce faisceau laser (polarisé) est divisé, et un réseau de franges d'interférences est produit par la superposition des deux demi-faisceaux sur l'échantillon. On observe la diminution temporelle de l'amplitude du réseau de franges en utilisant la diffraction d'un troisième faisceau laser (le faisceau "sonde") sur le réseau de franges. Le faisceau sonde est retardé par rapport à l'impulsion des deux demi-faisceaux utilisés pour la création du réseau. La diffraction du faisceau sonde est due à la variation de l'indice de réfraction induite par les porteurs libres photogénérés excédentaires (par rapport à l'équilibre). Grâce à cette technique transitoire, on peut à la fois mesurer la longueur de diffusion (en variant la période du réseau de franges d'interférence) et le temps de vie des porteurs photogénérés (en variant le temps de retard du faisceau sonde). Cette technique de mesure de la longueur de diffusion a été principalement utilisée pour la caractérisation de matériaux semi-isolants, et dans des conditions de forte injection (intensité lumineuse élevée). Cette technique de mesure de la longueur de diffusion a l'avantage d'une détection optique, c'est à dire sans contacts et sans effets de zone de déplétion. Pour une revue plus détaillée, on peut se référer à [Orton et Blood, 1990].

Comme [Weiser *et al.* 1989] l'ont fait remarquer, l'utilisation de la technique TG sur le a-Si:H a fourni des valeurs de longueur de diffusion beaucoup plus grandes (10 à 70 fois) que celles évaluées à partir d'autres techniques (par exemple SPV et SSPG). D'après eux, dans le cas du a-Si:H, la diffraction du faisceau sonde est due à un réseau de franges thermiques, au lieu d'un réseau de porteurs libres photogénérés. De plus, les temps de vie mesurés par TG correspondent bien au temps de diffusion thermique de la chaleur de la couche vers le substrat.

[Ritter *et al.* 1986] ont proposé une version "stationnaire" de la technique de TG. Dans cette technique, dénommée réseau stationnaire de porteurs, "Steady-State Photocarrier Grating" (SSPG), on évalue l'amplitude du réseau de porteurs libres photogénérés par la mesure de la conductivité de la couche, perpendiculairement au réseau de franges. Cette technique est beaucoup plus simple à réaliser expérimentalement que celle de TG, car elle ne nécessite qu'un laser polarisé fonctionnant en continu (lasers à gaz tels que Helium-Néon, Krypton ou Argon). Par contre, elle nécessite des contacts pour la mesure de la conductivité.

Une version transitoire de SSPG ("Non-Steady-State Photo-EMF", NSS PEF) a été proposée récemment par [Petrov *et al.* 1990]. Ils proposent de faire bouger le réseau de franges entre deux contacts coplanaires (c.f. Figure 4.3). La mesure du courant de court-circuit entre les deux contacts est fonction de la vitesse de propagation du réseau, et permet d'évaluer la longueur de diffusion des électrons et celle des trous, ainsi que le temps de relaxation diélectrique. L'apparition d'un courant de court-circuit est due à l'existence de champs locaux très élevés. Seule une mesure transitoire permet de mettre en évidence leur effet. Cette technique est très récente, et seul le groupe de recherche de Leningrad [Trofimov *et al* 1991] l'a utilisée pour évaluer les propriétés électro-optiques du a-Si:H. La théorie à la base de cette technique de mesure n'existe pas encore pour le cas du a-Si:H (elle existe pour la description de la mesure dans les matériaux photoréfractifs (BaTiO₃)).

4.2. Dispositif expérimental et principe de mesure de SSPG

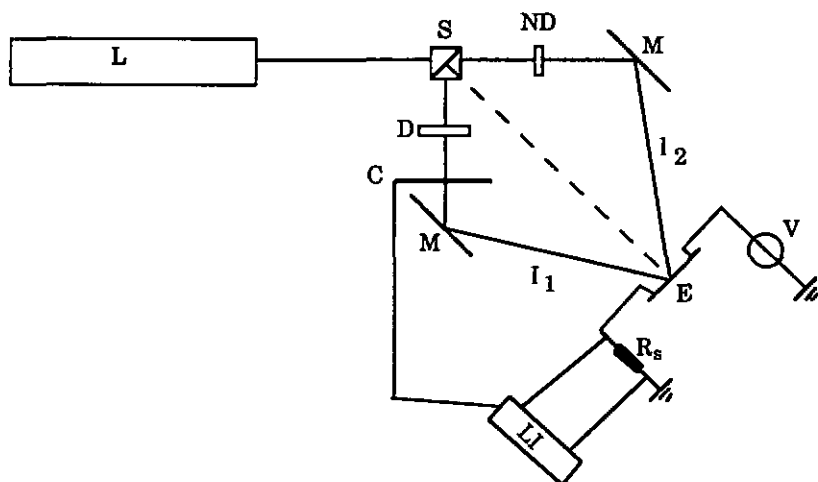


Figure 4.2: Dispositif expérimental de mesure de SSPG. L: laser, S: cube diviseur de faisceau (non polarisant), ND: filtre gris, M: miroirs, D: lame demi-onde, E: échantillon. R_s : résistance de shunt, V: source de tension continue, C: hacheur (chopper), LI: lock-in.

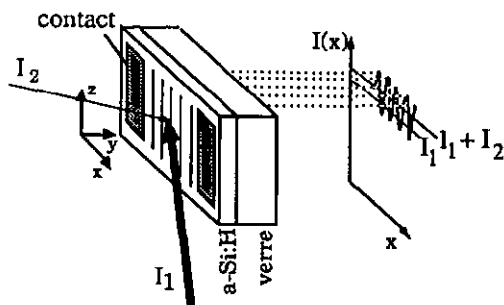


Figure 4.3: Position de l'échantillon avec le réseau de franges. Nous ne considérerons que le transport dans la direction x .

4.2.1. Principe de mesure

Le principe de mesure de SSPG est le suivant: les porteurs photogénérés non uniformément dans la direction de l'axe x par la lumière se redistribuent sous l'effet de la diffusion. Si la longueur de diffusion des porteurs est beaucoup plus grande que la période des franges d'interférences, la diffusion des porteurs va

effacer la modulation. Par contre, si la longueur de diffusion est inférieure à la période du réseau de franges, la densité de porteurs restera modulée. La modulation de la distribution des porteurs influence la conductivité de la couche dans la direction x . La mesure de la conductivité en fonction de la période du réseau de franges nous permet d'évaluer la longueur de diffusion.

4.2.2. Partie optique du dispositif

Le laser utilisé actuellement pour nos mesures est un laser Krypton 500 mW, $\lambda=647$ nm, polarisé verticalement, mode TEM₀₀ (distribution gaussienne de l'intensité dans le faisceau). Nous avons installé un filtre spatial afin d'augmenter le diamètre du faisceau. Ainsi, on assure une distribution plus homogène de l'intensité lumineuse entre les contacts. Avant d'utiliser ce laser Kr, nous avons utilisé un laser HeNe, de puissance nominale 10 mW. Cette faible puissance nous réduisait le domaine de mesure en intensité à une décade, alors que le laser Kr nous permet de mesurer sur 2 décades d'intensité lumineuse. Par contre, la longueur de cohérence spatiale du laser Kr (5cm) est nettement inférieure à celle du laser HeNe. Le choix de la longueur d'onde du faisceau laser est important si l'on veut pouvoir négliger la diffusion des porteurs vers l'intérieur de la couche. Par chance, le coefficient d'absorption, dans le a-Si:H, de la lumière $\lambda=647$ nm du laser Kr est de l'ordre de 10^4 cm^{-1} . Comme les couches ont une épaisseur typique de 2 μm , l'absorbance est de l'ordre de 2, ce qui signifie que 13% de la lumière sort à l'arrière de la couche. Dans ces conditions, on peut encore parler d'illumination uniforme en épaisseur car le gradient d'intensité lumineuse se manifeste sur une distance beaucoup plus grande que la longueur de diffusion, et on peut négliger la diffusion des porteurs en profondeur. Si l'on utilise un laser Argon ($\lambda=500$ nm), on ne peut plus négliger la diffusion des porteurs vers l'intérieur de la couche (voir [Ritter *et al.* 1986] et [Balberg *et al.* 1991]). En effet, le coefficient d'absorption à ces longueurs d'ondes vaut $\approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$. La lumière est absorbée dans les premiers 0.2 μm de la couche, et dans ce cas, le gradient de génération en épaisseur est du même ordre de grandeur que la longueur de diffusion.

Pour qu'on puisse appliquer les résultats de nos calculs linéaires à l'évaluation des mesures, il faut vérifier expérimentalement la condition "petit-signal". Lorsque la condition petit-signal est remplie, on peut montrer (c.f. Eq. 4.19) que la grandeur β (c.f. Eq. 4.1) est indépendante du rapport des intensités lumineuses des deux faisceaux (intensité du faisceau "petit-signal": I_2 et intensité du faisceau "fond continu": I_1 , c.f. Figure 4.3).

$$\beta = \frac{J_{//}}{J_{\perp}} \quad (4.1)$$

où $J_{//}$ est le courants entre les deux contacts mesuré lorsque le plan de polarisation des faisceaux I_2 et I_1 est parallèle, et que leur superposition crée un réseau de franges d'interférence. $J_{\perp}$ est le courant entre les contacts lorsque la superposition des deux fsisceaux I_2 et I_1 ne produit pas de réseau de franges (angle de 90° entre les plans de polarisation de I_1 et de I_2).

Un filtre gris absorbant ND=1 permet d'obtenir un rapport ($I_1/I_2 = 25$) qui vérifie expérimentalement la condition "petit signal" (β indépendant de I_2/I_1)(c.f. Figure 4.4).

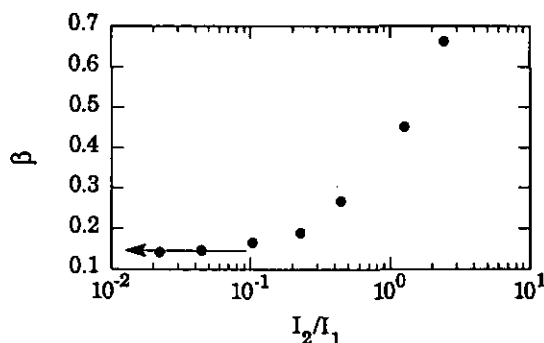


Figure 4.4: Vérification expérimentale de la condition "petit-signal". $f_{\text{hacheur}}=37$ Hz, $V=7$ V, $\lambda=3.4\mu\text{m}$. Pour $I_2/I_1 < 0.1$, β est indépendant de I_2/I_1 .

Le rôle de la lame demi-onde est de tourner l'angle du plan de polarisation du faisceau la traversant. Le principe de fonctionnement de la lame est le suivant: pour un faisceau de longueur d'onde donnée, on choisit l'épaisseur d'une lame biréfringente (quartz ou MgF_2) de façon à ce qu'une rotation de θ de la lame cause une rotation de 2θ du plan de polarisation. Nous utilisons une lame demi-onde achromatique, c'est à dire qu'elle fonctionne dans la gamme de longueur d'ondes de 600 à 1200 nm. Elle est constituée d'une plaque en quartz et d'une plaque en MgF_2 , serties entre deux plaques de verre. L'intensité transmise lorsque la lame demi-onde est verticale ou tournée de 45° est pratiquement identique (97%).

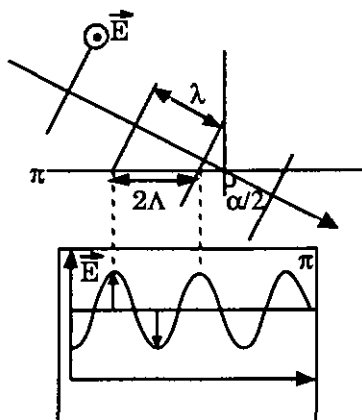


Figure 4.5: Onde plane de période λ incidente sous un angle $\alpha/2$ sur un plan π . Les maxima de E^2 sur le plan π ont une période Λ , qui dépend de $\alpha/2$: $\Lambda = \lambda / (2 \sin \alpha/2)$.

Dans un faisceau incident sur un plan, les maximum d'intensité du champ électrique ($\propto E^2$) sont séparés par une distance Λ donnée par (voir Figure 4.5):

$$\frac{\lambda}{2 \sin(\alpha/2)} = \Lambda \quad (4.2)$$

où λ est la longueur d'onde dans le vide (air) de la lumière incidente, et $\alpha/2$ est l'angle d'incidence du faisceau, par rapport à la normale au plan.

La condition pour former un réseau de franges d'interférences stationnaire avec deux faisceaux I_1 et I_2 de longueur d'onde et de polarisation identiques, est remplie lorsque les maxima du carré de la somme des amplitudes des champs électriques des deux faisceaux ne se propagent pas sur le plan. On réalise ceci avec deux faisceaux d'angle d'incidence opposés ($\pm \alpha/2$). Ainsi, le réseau de franges sera aussi de période Λ .

Le fait que les indices de réfraction à l'extérieur de la couche et à l'intérieur de celle-ci soient différents ne va pas détruire le réseau de franges à l'intérieur de la couche: bien que dans un milieu d'indice de réfraction $n_2 > 1$, la longueur d'onde de la lumière soit raccourcie, la différence entre l'angle d'incidence $\alpha/2$ et l'angle de réfraction $\alpha'/2$ compense exactement ce phénomène (loi de Descartes):

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{\sin(\alpha/2)}{\sin(\alpha'/2)} = n_2/n_1 \quad (4.3)$$

où v_1 et v_2 sont les vitesses de propagation de la lumière dans les milieux 1 et 2. Ainsi, $\lambda_1/\sin(\alpha/2) = \lambda_2/\sin(\alpha'/2)$.

Dans le cas où les deux faisceaux d'intensité I_1 et I_2 interfèrent, la distribution d'intensité sur le plan est donnée par:

$$I(x) = (I_1 + I_2) \left[1 + \gamma_0 \frac{2\sqrt{I_1 I_2}}{I_1 + I_2} \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right) \right] \quad (4.4)$$

où γ_0 est un facteur entre 0 et 1 (facteur de qualité du réseau de franges), qui rend compte de la non-idéalité du réseau de franges (visibilité des franges réduite à cause de la cohérence partielle entre les faisceaux, à cause de la diffusion de la lumière et des vibrations mécaniques).

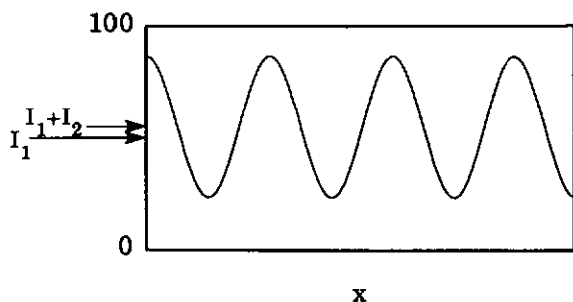


Figure 4.6 : Distribution de l'intensité lumineuse dans un réseau de franges. $I_1=50$, $I_2=5$. Notez que l'intensité minimale est beaucoup plus petite que I_1 malgré que I_2/I_1 soit égale à 1/10, qui est le rapport expérimental limite des conditions linéaires (c.f. Figure 4.4).

Lorsque le plan de polarisation de I_1 est perpendiculaire à celui de I_2 , les deux vecteurs du champ électrique sont partout perpendiculaires, et la distribution d'intensité lumineuse est uniforme:

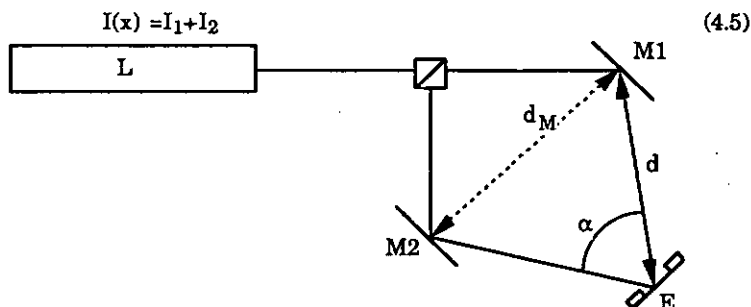


Figure 4.7: Géométrie du dispositif expérimental. M_1 et M_2 sont des miroirs orientables, $d_M = 16$ cm, d varie de 17 à 86 cm.

Sur la Figure 4.7, on montre le dispositif permettant de faire varier l'angle d'incidence des deux faisceaux α et donc la période du réseau de franges Λ (Eq. 4.2). On a :

$$\sin(\alpha/2) = \frac{d_M}{2} \frac{1}{d} \quad (4.6)$$

$$\Lambda = \frac{d}{d_M} \lambda \quad (4.7)$$

La gamme de Λ est limitée vers le bas: sa valeur minimale est obtenue lorsque $\sin(\alpha/2)=1$ (incidence rasante) où $\Lambda=\lambda/2= 323.5 \text{ nm}$ ($=0.325 \mu\text{m}$). Il faut noter qu'aux incidences rasantes, le coefficient de réflexion $R(\Lambda)$ de la lumière dépend fortement de l'angle de polarisation (formules de Fresnel), c.f. Figure 4.8. Cet effet devra être pris en compte dans les mesures à très courte période du réseau de franges.

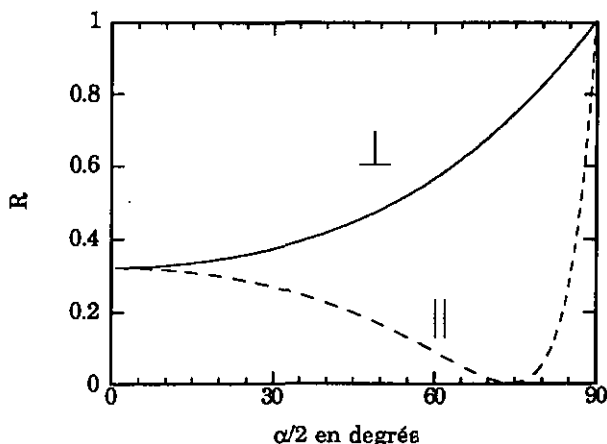


Figure 4.8: Coefficient de réflexion R en fonction de l'angle d'incidence pour les deux plans de polarisation. Calculé pour un indice de réfraction $n_2=3.4$. Les angles d'incidence $\alpha/2$ utilisés en pratique varient de 40° ($\Lambda=0.5 \mu\text{m}$) à 6° ($\Lambda=3 \mu\text{m}$).

A cause de cet effet, le taux de génération dans la couche pour un flux lumineux incident donné sera une fonction de l'angle d'incidence (i.e. de la période du réseau de franges) et de la polarisation (Eigenschenk, 1989).

Pour l'évaluation de L_{amb} , nous comparerons la conductivité de la couche en présence et en l'absence de franges d'interférences pour une même intensité globale. Nous réalisons ceci en modifiant l'angle de polarisation de l'un des deux faisceaux en tournant la lame demi-onde. L'effet de la variation de R avec la

polarisation se manifestera différemment suivant que la lame demi-onde se trouve sur le faisceau grand-signal ou sur le faisceau petit-signal (c.f. Figure 4.9).

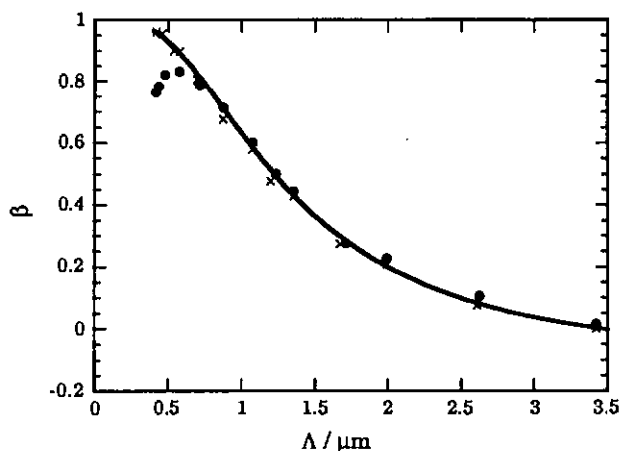


Figure 4.9: Influence de place de la lame demi-onde. Les points sont les mesures de β lorsque la lame $\lambda/2$ est sur le faisceau I_2 (petit signal). Les croix représentent les mesures lorsque la lame $\lambda/2$ est sur le faisceau I_1 (grand signal). Le trait plein donne $\beta(\Lambda)$ obtenu par ajustement à la fonction d'essai (Eq. 4.17) (sur les 8 derniers points).

La limite supérieure de la gamme des Λ est donnée par la distance d pratiquement atteignable. On peut utiliser une autre configuration des éléments d'optique afin d'augmenter cette gamme. Elle est représentée à la Figure 4.10. Cette configuration permet d'obtenir des petits angles d'incidence des faisceaux sur l'échantillon, sans avoir à déplacer celui très loin du diviseur de faisceau S1.

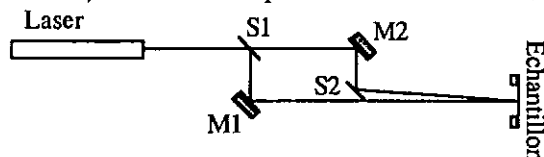


Figure 4.10: Montage des éléments optiques pour obtenir des réseaux de période $\Lambda > 3\mu\text{m}$ avec un encombrement restreint.

La sensibilité de la mesure est la plus grande lorsque l'on mesure le domaine où β varie beaucoup, c'est à dire pour $\Lambda \approx 10 L_{\text{amb}}$. Donc cette technique est particulièrement adaptée à la mesure de longueurs de diffusion de l'ordre de $0.1\mu\text{m}$.

quelques μm . La résolution limite de cette technique de mesure est donnée par $L_{\text{amb}} = \lambda_{\text{min}}/10 \approx 0.03 \mu\text{m}$ ($\approx 30\text{nm}$).

4.2.3. Partie électrique

L'effet de la diffusion des porteurs sur l'amplitude du réseau de porteurs photogénérés est évalué en mesurant la conductivité de la couche perpendiculairement au réseau de franges (c.f. Figure 4.11).

Deux contacts aluminium distants de 0.5mm sont évaporés sur la couche. Ils montrent un comportement ohmique dans toute la gamme des tensions atteignables expérimentalement. L'échantillon est illuminé sur une surface de 0.5mm (distance intercontact) $\times 0.6 \text{ mm}$. On applique une tension continue entre les deux contacts.

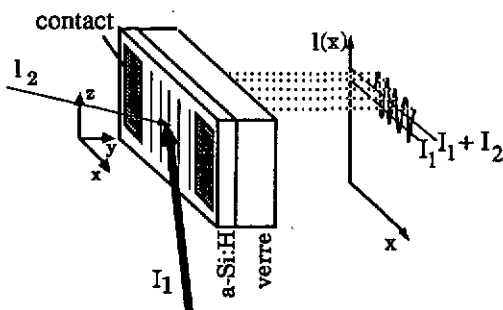


Figure 4.11: Disposition de l'échantillon dans le montage. La conductivité est mesurée perpendiculairement aux franges, dans la direction x

Afin d'évaluer correctement la valeur de la longueur de diffusion, il s'agira d'utiliser un champ électrique suffisamment faible pour qu'il n'influence pas la distribution de porteurs. Cette condition peut être vérifiée expérimentalement: pour des petits champs électriques β doit être indépendant de la tension appliquée. Formellement, la condition de champ négligeable s'exprime par (c.f. paragraphe 2.2.4):

$$E \ll E_{\text{cr}} = \frac{kT}{e L_{\text{amb}}} \quad (4.8)$$

où E_{cr} est le champ électrique critique, à partir duquel le champ électrique va influencer la distribution de porteurs ($kT/e \approx 25.8 \text{ mV}$ à $T=300\text{K}$).

Nous avons effectué systématiquement les mesures de diffusion avec un champ $E_0 = 100 \text{ V/cm}$. Nous avons vérifié que dans cette gamme de E_0 , β est constant (en E_0).

La détection de la contribution de la perturbation "petit-signal" (I_2) est réalisée grâce à la technique de détection synchrone (Lock-in). Le faisceau petit signal est

haché, c'est à dire modulé on-off par une roue métallique découpée (hacheur). La fréquence de la modulation peut être choisie entre 10 Hz et 400 Hz. Le hacheur fournit un signal rectangulaire de fréquence égale à celle de la modulation optique. Ce signal est dit de "référence". Le Lock-in permet de mesurer l'amplitude d'un signal (dans notre cas: la conductivité due au faisceau petit signal) de fréquence égale à la fréquence du signal de référence.

Nous avons utilisé la chute de tension sur une résistance de shunt $R_s = 1\text{M}\Omega$ comme signal d'entrée sur le Lock-in (le photocourant traversant la couche n'étant pas mesurable avec un Lock-in). Comme la valeur de cette résistance est nettement inférieure à celle de la couche illuminée ($R_{\text{éch}} \approx 1\text{G}\Omega$ sous une illumination de $\approx 10\text{ mW/cm}^2$, échantillon non-dégradé), son effet peut être négligé.

L'affichage sur le Lock-In C_1 est fonction de l'amplitude A (crête-crête) du signal à mesurer (signal rectangulaire):

$$C_1 = \frac{\sqrt{2}}{\pi} A \quad (4.9)$$

Dans le cas où le signal à mesurer n'est pas rectangulaire (flancs exponentiels ou linéaires), la valeur de l'affichage est une fonction différente de l'amplitude du signal à mesurer. Nous avons vérifié que nos mesures en présence du fond continu n'étaient pas affectées par des comportements transitoires en vérifiant l'indépendance des signaux mesurés en fonction de la fréquence choisie pour le hacheur. (Par contre, nous avons observé qu'elles le sont en l'absence du fond continu).

4.2.4. Signification de la mesure de β

On mesure J , la contribution au photocourant due à la perturbation I_2 , en présence du réseau de franges d'interférences ($J_{//}$) et en l'absence de celui-ci ($J_{\perp}$). (Les indices $//$ et $\perp$ indiquent que les plans de polarisation des faisceaux I_1 et I_2 sont parallèles, respectivement perpendiculaires). Le paramètre expérimental tiré de ces mesures est $\beta(\lambda) = J_{//}(\lambda)/J_{\perp}(\lambda)$, (c.f. Figure 4.12).

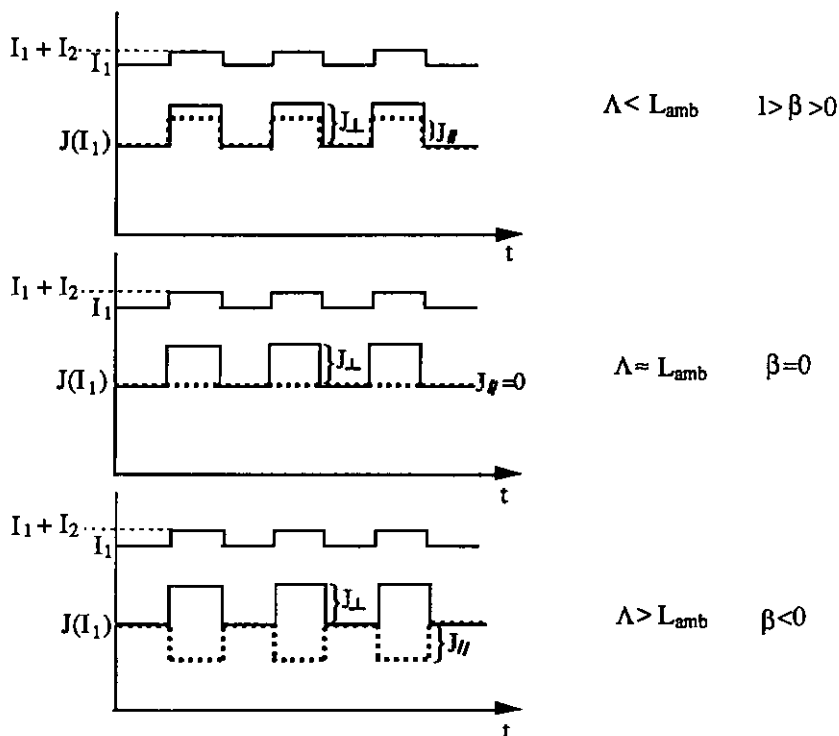


Figure 4.12: Allure des signaux d'entrée sur le Lock-In pour différents Λ . Pour $\Lambda < \Lambda_{\text{amb}}$, la diffusion des porteurs efface leur modulation, et la densité des porteurs est proche de celle obtenue lorsque les deux faisceaux sont polarisés perpendiculairement. L'affichage du L-I est positif ($\beta > 0$), car la conductivité de la couche en présence de I_2 est plus élevée qu'en son absence. Lorsque $\Lambda \gg \Lambda_{\text{amb}}$, la conductivité moyenne de la couche est inférieure à celle due à I_1 : en effet, les minimums d'intensité des franges sont beaucoup plus petits que I_1 , et l'affichage du Lock-In est négatif ($\beta < 0$). L'affichage est nul ($\beta = 0$) lorsque la conductivité due à I_2 (en présence du réseau de franges) est égale à celle due à I_1 .

On peut illustrer le principe de mesure de la manière suivante: la modulation spatiale de l'intensité lumineuse crée une modulation de la densité de porteurs. Le schéma équivalent de la modulation de la densité de porteurs est une modulation de la résistivité de la couche. Dans le schéma équivalent, (c.f. Figure 4.13) les résistances sont mises en série: ce sont les résistances les plus élevées qui vont

dominer la mesure; elles correspondent aux zones où la densité de porteurs est minimale. On peut comprendre intuitivement ici que si le paramètre mesuré expérimentalement était sensible autant aux minima qu'aux maxima, on n'observerait rien (la moyenne des effets étant alors nulle). C'est à cause de la contribution plus ou moins élevée des résistances maximales locales à la résistance globale que l'on peut mesurer un effet.

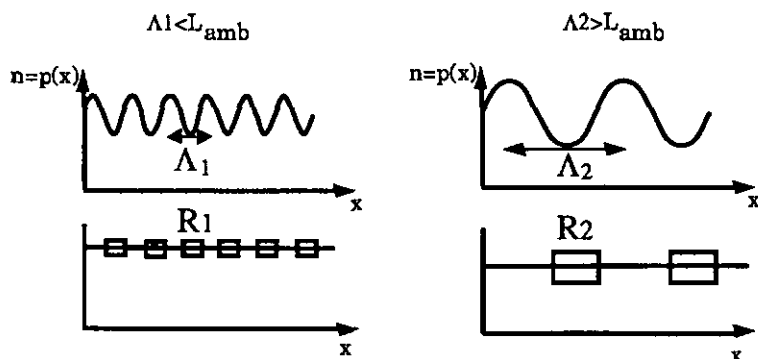


Figure 4.13: Modulation de la densité de porteurs en présence de franges d'interférence et schéma équivalent en résistances dues aux minima de $n(x)$ et $p(x)$: $R_1/\Lambda_1 < R_2/\Lambda_2$. Lorsque $\Lambda < L_{amb}$, la diffusion des porteurs réduit l'amplitude de la modulation: la résistivité R/Λ en présence des franges est à peu près égale à celle en l'absence de franges (correspond à $\beta \approx 1$). Lorsque $\Lambda > L_{amb}$, la modulation reste marquée, et la résistivité R/Λ en présence de franges est supérieure à celle en l'absence de franges (correspond à $\beta < 1$).

4.3. Evaluation de la longueur de diffusion ambipolaire

C'est à partir de la mesure de la variation de β en fonction de Λ que l'on évalue L_{amb} . Pour relier L_{amb} au paramètre expérimental $\beta(\Lambda) = J_{//}(\Lambda)/J_{\perp}(\Lambda)$, il faut calculer $J_{//}(\Lambda)$ et $J_{\perp}(\Lambda)$ à partir des cinq équations du transport. Pour ce faire, on procède en trois étapes. D'abord, il faut calculer les solutions petit signal $\Delta n(x)$ et $\Delta p(x)$ de la partie homogène du système linéarisé qui font apparaître les longueurs caractéristiques. Cette étape a été détaillée dans le chapitre 2. Ensuite, il faut calculer les solutions $\Delta n(x)$ et $\Delta p(x)$ du système d'équations dans le cas particulier d'une excitation sinusoïdale. Finalement, on calcule les courants $J_{//}(\Lambda)$ et $J_{\perp}(\Lambda)$.

A chacune des étapes, un traitement général des équations du transport n'est pas possible analytiquement: il est nécessaire d'introduire des approximations et d'étudier des cas particuliers. Nous allons nous restreindre ici au cas particulier de la diffusion (champ électrique extérieur négligeable). Ensuite, nous allons considérer le cas particulier d'un matériau remplissant la condition "lifetime" (Eqs. 2.29.b), dans lequel le transport est caractérisé par les deux longueurs caractéristiques L_{amb} et L_{diel} . L'étude du cas d'un matériau de type relaxation est d'intérêt secondaire pour nous, car ce comportement n'a pas pu être mis en évidence dans le a-Si:H. Il sera considéré en détails dans la thèse de J. Hubin. Nous allons traiter dans les paragraphes suivant les calculs de $\beta(\Lambda)$ proposés initialement par [Ritter *et al.*, 1986] et [Li, 1991].

4.3.1. Calcul ambipolaire (analogie des résistances)

Dans l'article de base [Ritter *et al.*, 1986], les courants $J_{//}$ et $J_{\perp}$ n'ont pas été calculés explicitement à partir des solutions particulières pour la distribution des porteurs. Dans cet article, $\beta(\Lambda)$ a été calculé en utilisant l'analogie avec les résistances et en calculant la conductivité moyenne de la couche en présence ou non du réseau de franges d'interférences.

Le système linéarisé des cinq équations du transport en termes de porteurs totaux se réduit à deux équations découplées (dans le cas où on néglige l'effet des liaisons pendants) [Ritter *et al.* 1986]:

$$D_n^* \frac{d^2 \Delta n^*}{dx^2} - \frac{\Delta n^*}{\tau_0^*} + \Delta G = 0 \quad (4.10.a)$$

$$D_p^* \frac{d^2 \Delta p^*}{dx^2} - \frac{\Delta p^*}{\tau_0^*} + \Delta G = 0 \quad (4.10.b)$$

Les solutions $\Delta n^*(x)$ $\Delta p^*(x)$ sont les variations des densités de porteurs totales ($\Delta n^* = \Delta n_f + \Delta n_{loc}$, $\Delta p^* = \Delta p_f + \Delta p_{loc}$) calculées pour une génération $\Delta G(x)$ cosinusoidale

autour d'un point de travail uniforme G_0 . La génération $G(x) = \Delta G(x) + G_0$ est proportionnelle à la distribution d'intensité lumineuse entre les deux contacts $I(x)$:

$$G(x) = G_0 + \Delta G(x) = kI(x) \approx k(I_1 + I_2) \left[1 + \gamma_0 \frac{2\sqrt{I_1 I_2}}{I_1 + I_2} \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right) \right] \quad (4.11)$$

Le facteur de proportionnalité k est une fonction du coefficient d'absorption et du coefficient de réflexion.

En utilisant directement la condition d'ambipolarité (perturbation neutre) $\Delta n^*(x) = \Delta p^*(x)$, on trouve en résolvant le système d'équations non-homogène (Eqs. 4.10 a. et 4.10.b) que:

$$\Delta n^*(x) = 2 k \gamma_0 \frac{2\sqrt{I_1 I_2}}{I_1 + I_2} \tau_0^* \frac{1}{1 + (2\pi L_{amb}/\Lambda)^2} \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right) \quad (4.12)$$

En développant pour le cas petit signal, et en tenant compte de la dépendance de σ_{ph} en loi de puissance de G ($\sigma_{ph} \propto G^\gamma$), la conductivité $\sigma(x) = \sigma_0 + \Delta\sigma$ entre les contacts est donnée par:

$$\sigma_0 + \Delta\sigma = \sigma(I_1 + I_2)(1 + A \cos 2\pi x/\Lambda) \quad (4.13)$$

où $\sigma_0 = \sigma(I_1 + I_2)$ est la conductivité due à l'illumination homogène d'intensité $I_1 + I_2$, et A est l'amplitude de $\Delta\sigma$:

$$A = 2 \gamma \gamma_0 \frac{\sqrt{I_1 I_2}}{I_1 + I_2} \frac{1}{1 + (2\pi L_{amb}/\Lambda)^2} \quad (4.14)$$

Elle contient le terme qui exprime l'effet de la diffusion (L_{amb}) par rapport à Λ .

Dans l'analogie des résistances, la conductivité apparente $\sigma_{//}$ (appelée σ_m dans [Ritter et al. 1986]) en présence d'un réseau de franges est donnée approximativement par:

$$\sigma_{//} = \Lambda \int_0^\Lambda \frac{dx}{\sigma(x)} \approx \sigma(I_1 + I_2) \sqrt{1 - A^2} \quad (4.15)$$

Un cosinus se trouve au dénominateur de l'intégrant. Il influence donc le résultat de l'intégrale. Un facteur non-linéaire en A est donc responsable de l'effet de la mesure.

Expérimentalement, l'affichage du Lock-in nous donne seulement la contribution "petit signal" à la conductivité $\sigma_{//}$: $J_{//} \propto \sigma_{//} - \sigma(I_1)$. Dans le cas où $I_1 \gg I_2$, on peut développer $\sigma_{//} \propto \sqrt{1 - A^2} \approx \sqrt{1 - \frac{I_1 I_2}{(I_1 + I_2)^2}} \approx 1 - \frac{I_2}{I_1}$ donc $\sigma_{//} \propto 1 - I_2$. Le rapport β entre les deux affichages du lock-in avec et sans interférences est donné par:

$$\beta = \frac{J_{//}}{J_1} = \frac{\sigma_{//} - \sigma(I_1)}{\sigma(I_1 + I_2) - \sigma(I_1)} \quad (4.16)$$

Comme $\sigma_1 \propto I_2$, on voit que β est indépendant de l'intensité I_2 du faisceau lumineux petit signal lorsque la condition petit-signal est remplie. On trouve finalement que, dans cette condition, β varie avec Λ et L_{amb} de la manière suivante:

$$\beta = 1 - \left(\frac{2\gamma_0^2}{(1 + 4\pi^2 L_{amb}^2 / \Lambda^2)^2} \right) \quad (4.17)$$

On déduit de l'équation (4.17) que la représentation de:

$$\frac{1}{\Lambda^2} = f\left(\sqrt{2/(1-\beta)}\right) \quad (4.18)$$

donne une droite de pente $\gamma_0^2/4\pi^2 L_{amb}^2$ et d'ordonnée à l'origine $-1/(4\pi^2 L_{amb}^2)$. Ainsi, on peut évaluer L_{amb} en ajustant une régression linéaire sur les points $(\sqrt{2/(1-\beta)}; 1/\Lambda^2)$. De cette manière, il est possible d'évaluer $L_{amb} \pm 5\%$ et $\gamma_0^2 \pm 20\%$. Les calculs d'erreur détaillés sont donnés en annexe de ce chapitre.

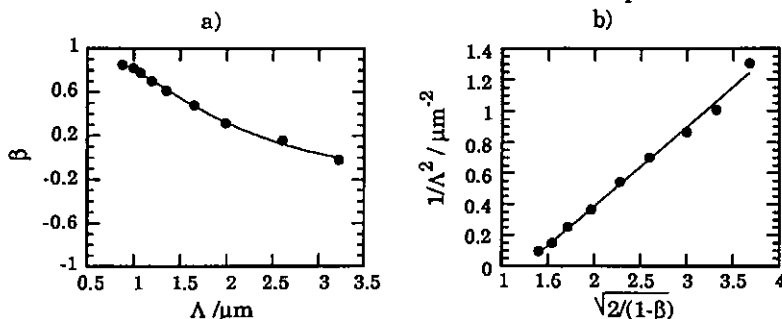


Figure 4.14: Evaluation de L_{amb} à partir de nos mesures de $\beta(\Lambda)$ sur une couche non-dopée (A120291): a) représentation de $\beta(\Lambda)$. Le trait plein est l'ajustement à l'équation (4.18). b) représentation de $(\sqrt{2/(1-\beta)})/\Lambda^2$. Le trait plein donne l'ajustement à l'équation (4.17). De ce dernier, on tire $L_{amb} = 0.2 \mu\text{m}$, $\gamma_0^2 = 0.65$.

On peut remarquer sur la Figure 4.14 que lorsque $\Lambda \approx 10 L_{amb}$, β varie beaucoup en fonction de Λ . Pour $\Lambda \gg L_{amb}$ on observe que β ne varie presque plus; il tend vers la valeur $-\gamma_0^2$. Ainsi, pour évaluer L_{amb} avec une bonne sensibilité, il faut travailler dans le régime où β varie beaucoup avec Λ et où $\Lambda \gg L_{diel}$. La région intéressante pour l'interprétation de l'observation de la droite (c.f. paragraphe 4.3.3) est celle où β varie beaucoup.

REMARQUES: On peut montrer [Li 1990] que le calcul avec l'analogie des résistances n'est valable que si la condition de quasi-neutralité (ambipolarité) est remplie. C'est à dire que l'on ne pourra pas utiliser cette méthode de calcul pour déterminer comment β varie en fonction de Λ et de L_{smb} dans des conditions non-

ambipolaires. Pour calculer de manière générale comment β varie en fonction de Λ et de L_{amb} , il faut calculer les courants à partir des solutions pour les densités de porteurs.

Même dans le cas où la condition ambipolaire est remplie, l'analogie des résistances ne permet pas de tenir compte explicitement de l'effet des champs locaux. Ainsi, pour le calcul général de la dépendance de β en fonction des paramètres de notre système linéarisé, il est plus difficile de maîtriser les approximations valables dans des situations proches de celles de la diffusion.

Pour le calcul du courant SSPG, nous verrons au sous-paragraphe suivant que l'on tient compte explicitement de l'effet des champs électriques locaux. Ils se traduisent par un déphasage entre les deux distributions de porteurs, créé par le champ électrique extérieur.

4.3.2. Calcul du courant SSPG.

Pour exprimer β en fonction des longueurs caractéristiques, il faut calculer le courant petit-signal lorsque des franges d'interférences sont présentes et le courant petit-signal lorsque l'illumination est uniforme. Le calcul de ce dernier est trivial, et nous allons décrire le calcul du courant petit-signal lorsque des franges d'interférences sont présentes. Nos calculs sont basés sur l'approche proposée par [Li, 1991]. Les différences entre notre calcul et celui de Li résident d'une part dans le fait que Li a fait ses calculs en porteurs totaux, et d'autre part, il considère d'emblée une longueur de diffusion ambipolaire sans la référer à une solution propre d'un système linéaire homogène (ce que nous avons fait au chapitre 2).

Nous n'allons nous intéresser ici qu'au cas où seul le mécanisme de la diffusion gouverne la distribution spatiale des porteurs. Le système des équations du transport linéarisées autour d'un point de travail sera donc identique à celui que nous avons présenté au chapitre 2 (Eqs. 2.27 et 2.28):

$$-\Delta G(x) = (\mu_n^0 N_f \frac{e}{\epsilon \zeta_p} - \frac{1}{\tau_p}) \Delta p_f - (\mu_n^0 N_f \frac{e}{\epsilon \zeta_n} + \frac{1}{\tau_n}) \Delta n_f + D_n^0 \frac{d^2 \Delta n_f}{dx^2} \quad (4.19)$$

$$-\Delta G(x) = (\mu_p^0 P_f \frac{e}{\epsilon \zeta_n} - \frac{1}{\tau_n}) \Delta n_f - (\mu_p^0 P_f \frac{e}{\epsilon \zeta_p} + \frac{1}{\tau_p}) \Delta p_f + D_p^0 \frac{d^2 \Delta p_f}{dx^2} \quad (4.20)$$

Dans le chapitre 2, nous avons résolu le système d'équations (4.19) et (4.20) dans le cas homogène ($\Delta G=0$). Nous avons vu que suivant les relations d'ordre entre les paramètres définissant notre système linéarisé, les longueurs caractéristiques (qui sont données par l'inverse des valeurs propres du système homogène) tendent vers des formes simples. En particulier, lorsque les relations d'ordre suivantes sont vérifiées (conditions lifetime):

$$\frac{1}{\zeta_n} > \sqrt{D_p^0/D_n^0} + \sqrt{D_n^0/D_p^0} \quad \text{et} \quad \frac{1}{\zeta_p} > \sqrt{D_p^0/D_n^0} + \sqrt{D_n^0/D_p^0} \quad (2.29.a)$$

$$T_d \ll \tau_0 \quad (2.29.b)$$

nous avons vu qu'une longueur caractéristique est beaucoup plus grande que l'autre, et que la solution propre associée à celle-ci remplit la condition de quasi-neutralité.

Nous allons maintenant calculer les solutions particulières de ce système pour une génération petit-signal $\Delta G(x)$ variant en cosinus:

$$G(x) = G_B + \Delta G(x) = k(I_1 + I_2) \left[1 + \gamma_0 \frac{2\sqrt{I_1 I_2}}{I_1 + I_2} \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right) \right] \quad (4.21)$$

Les solutions particulières du système (4.19) et (4.20) satisfaisant les conditions (2.19.a) et (2.19.b) se simplifient encore suivant la relation d'ordre qui existe entre Λ (la période de l'excitation lumineuse) et les longueurs caractéristiques. Nous dirons par définition que la condition d'ambipolarité est remplie lorsque Λ est beaucoup plus grand que la plus petite des deux longueurs caractéristiques. En particulier, dans un matériau remplissant la condition lifetime, la condition ambipolaire devient $\Lambda \gg L_{\text{diel}}$ (c'est à dire que $\Lambda \approx L_{\text{amb}}$ ou $\Lambda \gg L_{\text{amb}}$). Et on trouve la solution particulière suivante:

$$\Delta n_f(x) = \frac{1}{[1 + (2\pi L_{\text{amb}}/\Lambda)^2]} \Delta G \frac{\tau_0}{\zeta_p} \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right) \equiv Z_n^d \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right) \quad (4.22)$$

$$\Delta p_f(x) = \frac{1}{[1 + (2\pi L_{\text{amb}}/\Lambda)^2]} \Delta G \frac{\tau_0}{\zeta_n} \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right) \equiv Z_p^d \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right) \quad (4.23)$$

où Z_{pn}^d sont les amplitudes des distributions des porteurs libres dans le cas de la diffusion. On remarque que ces solutions maintiennent la quasi-neutralité ($\Delta n_f/\Delta p_f = \zeta_n/\zeta_p$). Pour les considérations qui vont suivre, il est utile de noter que ces solutions ne sont pas déphasées l'une par rapport à l'autre. Dans le cas où on ne fait pas d'hypothèse sur la relation d'ordre de Λ par rapport à L_{amb} , on trouve les solutions générales:

$$Z_n^d = \frac{1 + (2\pi/\Lambda)^2 T_d D_p^0 \zeta_p}{[1 + (2\pi L_{\text{diel}}/\Lambda)^2] [1 + (2\pi L_{\text{amb}}/\Lambda)^2]} \Delta G \frac{\tau_0}{\zeta_p} \quad (4.24)$$

$$Z_p^d = \frac{1 + (2\pi/\Lambda)^2 T_d D_n^0 \zeta_n}{[1 + (2\pi L_{\text{diel}}/\Lambda)^2] [1 + (2\pi L_{\text{amb}}/\Lambda)^2]} \Delta G \frac{\tau_0}{\zeta_n} \quad (4.25)$$

On voit que dans le cas où (1) $((2\pi/\Lambda)^2 T_d D_p^0 \zeta_p \ll 1$ (matériau "lifetime") et (2) $(2\pi L_{\text{diel}}/\Lambda)^2 \ll 1$ (excitation du mode quasi-neutre: $\Lambda \gg L_{\text{diel}}$), on retrouve les expressions pour Z_n^d et Z_p^d de (4.22) et (4.23).

Afin de calculer le courant total entre les deux contacts dans le cas où des interférences sont présentes, il faut revenir aux équations du courant non-linéarisées:

$$\frac{1}{e} j_n(x) = \mu_n^0 (N_f + \Delta n_f) (E_0 + \Delta E) + D_n^0 \frac{d}{dx} (N_f + \Delta n_f) \quad (4.26)$$

$$\frac{1}{e} j_p(x) = \mu_p^0 (P_f + \Delta p_f) (E_0 + \Delta E) + D_p^0 \frac{d}{dx} (P_f + \Delta p_f) \quad (4.27)$$

Dans les équations (4.26) et (4.27), nous allons négliger le terme de diffusion car l'effet de la diffusion se manifeste sur la distribution des porteurs, alors que la mesure du courant SSPG repose sur l'effet de la dérive. Les équations linéarisées deviennent alors:

$$\frac{1}{e} \Delta j_n(x) = \mu_n^0 (N_f \Delta E + \Delta n_f E_0 + \Delta n_f \Delta E) \quad (4.28)$$

$$\frac{1}{e} \Delta j_p(x) = \mu_p^0 (P_f \Delta E + \Delta p_f E_0 + \Delta p_f \Delta E) \quad (4.29)$$

Le courant dû aux contributions petit signal, $\Delta j(x)$ est donné par:

$$\Delta j(x) = \Delta j_n(x) + \Delta j_p(x) \quad (4.30)$$

Dans l'état stationnaire, l'équation de continuité impose que $\Delta j(x) = \text{const. (en } x)$. Nous allons calculer Δj dans le cas où L_{amb} gouverne la distribution des porteurs, c'est à dire lorsque la perturbation (Δn_f et Δp_f) est quasi-neutre (lorsque $E_0=0$). L'introduction d'un champ électrique extérieur aussi petit soit-il va perturber la quasi-neutralité du matériau en créant un déphasage entre les deux types de porteurs. Le champ local oscillant résultant de ce déphasage est celui qui permet d'établir un courant Δj constant en x . Néanmoins, on va considérer que les amplitudes des distributions des porteurs ne sont pas affectées par le champ électrique interne (E_0 et ΔE): elles ne sont déterminées que par le mécanisme de diffusion. Dans le cas où E_0 est trop grand, il va aussi influencer les amplitudes des distributions de porteurs. Nous allons donc utiliser les solutions d'essai pour les densités de porteurs libres:

$$\Delta n_f(x) = Z_n^d \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda} + \phi_n\right) \quad (4.31)$$

$$\Delta p_f(x) = Z_p^d \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda} + \phi_p\right) \quad (4.32)$$

où Z_n^d et Z_p^d sont les amplitudes des distributions des porteurs données par les Eq.(4.22) et (4.23), et où ϕ_n et ϕ_p sont les déphasages de Δn_f et de Δp_f par rapport à ΔG , qui sont causés par l'effet de E_0 . Il faut calculer $\Delta E(x)$:

$$\frac{d\Delta E(x)}{dx} = \frac{e}{\epsilon} (\Delta p_f \zeta_p - \Delta n_f \zeta_n) \quad (4.33)$$

en remplaçant $\Delta n_f(x)$ et $\Delta p_f(x)$ par les fonctions d'essai (4.31) et (4.32). En intégrant de 0 à x , on trouve que:

$$\Delta E(x) = \frac{e}{\varepsilon} \frac{\Lambda}{2\pi} \left(\frac{1}{\zeta_p} Z_p^d \left(\sin\left(\frac{2\pi x}{\Lambda} + \phi_p\right) - \sin\phi_p \right) - \frac{1}{\zeta_n} Z_n^d \left(\sin\left(\frac{2\pi x}{\Lambda} + \phi_n\right) - \sin\phi_n \right) \right) \quad (4.34)$$

Pour calculer le courant $\Delta j(x)$, on remplace l'expression (4.34) et les solutions d'essai (4.31) et (4.32) dans les équations du courant (4.28) et (4.29). L'équation de continuité ($\Delta j = \text{const}(x)$) nous permet de calculer $\phi_n - \phi_p$ en fonction de E_0 dans le cas où on néglige le terme non-linéaire ($\Delta n_f \Delta E$ et $\Delta p_f \Delta E$) dans les équations (4.28) et (4.29). En omettant le terme non-linéaire, on trouve en utilisant les valeurs de ϕ_n et de ϕ_p que $\Delta j = 0$. Les seules termes donnant une contribution constante non-nulle au courant Δj sont les termes du deuxième ordre ($\Delta n_f \Delta E$ et $\Delta p_f \Delta E$). Cette valeur peut être calculée à partir de la connaissance de $\phi_n - \phi_p$

$$\Delta j = \frac{e^2}{\varepsilon} \frac{\Lambda}{4\pi} Z_n^d Z_p^d \sin(\phi_p - \phi_n) \left[\frac{\mu_n^0}{\zeta_p} + \frac{\mu_p^0}{\zeta_n} \right] = \text{const}(x) \quad (4.35)$$

Dans le cas d'un champ extérieur très petit (et comme $N_f \gg \Delta n_f$ et $P_f \gg \Delta p_f$), le déphasage est petit et on peut introduire l'approximation:

$$\sin(\phi_p - \phi_n) = \phi_p - \phi_n \quad (4.36)$$

ce qui nous donne finalement que Δj sera proportionnel à E_0 . Dans la mesure du courant SSPG, on utilise donc un effet non-linéaire pour obtenir une information sur le système linéarisé correspondant au cas du champ extérieur nul (cas de la diffusion). Cette démarche de calcul se justifie par le fait que ce n'est que lorsqu'on calcule le courant Δj que, dans notre système linéarisé, tous les termes de premier ordre s'annulent. Ces résultats nous permettront de décrire les mesures pour autant que Δj dépende linéairement de E_0 , c'est à dire pour les mesures à petit champ ($\beta = \text{constante}(E_0)$).

Le courant Δj petit-signal que nous venons de calculer est la différence entre les courants avec et sans franges d'interférences: $\Delta j = j(I_1 \oplus I_2) - j(I_1 + I_2)$ (le symbole $\oplus$ signifie que I_1 et I_2 interfèrent). Le courant petit-signal en l'absence de franges d'interférences est donné par $j(I_1 + I_2) - j(I_1)$. Le paramètre β fourni expérimentalement s'exprime alors comme:

$$\beta \equiv J_{//} / J_{\perp} \equiv \frac{j(I_1 \oplus I_2) - j(I_1)}{j(I_1 + I_2) - j(I_1)} = 1 + \frac{\Delta j}{j(I_1 + I_2) - j(I_1)} \quad (4.37)$$

En utilisant l'expression de la quasi-neutralité ($\Delta n_f / \Delta p_f = \zeta_n / \zeta_p$) et la dépendance en loi de puissance de $\sigma_{ph}(G_B)$ ($\sigma_{ph} / \Delta \sigma_{ph} = \gamma \Delta G / G_B$), on trouve finalement la même expression que l'Eq. (4.17):

$$\beta = 1 - \frac{2\gamma_0^2}{(1 + 4\pi^2 L_{amb}^2 / \Lambda^2)^2} \quad (4.38)$$

A partir de cette expression, on peut évaluer la longueur caractéristique L_{amb} à partir de la mesure de $\beta(\Lambda)$, par la même méthode que celle illustrée à la Figure 4.15.

4.3.3. La mesure de SSPG comme preuve de l'existence d'une longueur de diffusion ambipolaire ?

Ici, la question est de savoir si les trois propriétés suivantes peuvent être vérifiées par les mesures de la dépendance de $\beta(\Lambda)$ sans supposer à priori la condition lifetime (2.29.b) vraie:

- 1) Une longueur caractéristique est beaucoup plus grande que l'autre.
- 2) La solution propre associée à la longueur caractéristique la plus grande correspond à une distribution de porteurs libres remplissant la condition de quasi-neutralité.
- 3) La solution particulière est quasi-neutre lorsque Λ est du même ordre que la plus grande des deux longueurs caractéristiques.

Au chapitre 2, nous avons vu que les propositions 1) et 2) entraînent aussi la troisième propriété. Dans ce chapitre, nous avons vu que la troisième propriété satisfait aussi les deux premières conditions. Les conditions (2.29) sont donc suffisantes pour justifier l'appellation de longueur de diffusion ambipolaire (L_{amb}) pour la plus grande des deux longueurs caractéristiques. Et par conséquent, elles sont aussi suffisantes pour justifier la démarche (des chapitres 2 et 4) qui nous mènent à l'interprétation de nos mesures.

Supposons maintenant que l'on ne sait pas si la condition lifetime est remplie.

Si la propriété 1) n'est pas remplie, on montre à partir de nos équations (4.24) et (4.25) qu'alors la représentation $1/\Lambda^2 = f(\sqrt{2/(1-\beta)})$ n'est pas une droite dans la gamme des Λ où $\beta(\Lambda)$ varie sensiblement. (Le cas où Λ est beaucoup plus grand que les deux longueurs caractéristiques est un cas dégénéré qui donne toujours une droite, mais qui correspond à une gamme de Λ où $\beta(\Lambda)$ est presque constant. Ce cas n'est donc pas pertinent pour l'interprétation de la mesure).

Inversément, si l'on observe une droite dans la représentation de $(\sqrt{2/(1-\beta)}, 1/\Lambda^2)$ pour une gamme de Λ où $\beta(\Lambda)$ varie sensiblement (c.f. Figure 4.15), on peut déduire que l'une des longueurs caractéristiques (quelle qu'elle soit) est beaucoup plus grande que l'autre.

Expérimentalement, nous avons utilisé la mesure de SSPG avec un champ électrique faible sur toutes sortes de couches de a-Si:H (dopées et non-dopées, recuites et dégradées) et dans des conditions d'illumination différentes. Nous avons toujours observé une gamme de dépendance marquée $\beta(\Lambda)$ correspondant à des

droites dans la représentation de $1/\Lambda^2 = f(\sqrt{2/(1-\beta)})$. Ces observations signifient donc qu'une des deux longueurs caractéristiques qui gouvernent les distributions spatiales des porteurs est beaucoup plus grande que l'autre.

Sachant maintenant que la propriété 1) est réalisée, il faut prouver que la propriété 2) est vraie.

En admettant que la propriété 1) soit vérifiée, on peut montrer qu'une condition plus faible que (2.19.b) est suffisante pour que la propriété 2) soit vraie (c.f. Remarque ci-dessous). Il s'agit de la condition:

$$\frac{e}{\epsilon} \mu_n^0 N_f \frac{1}{\zeta_n} \sqrt{D_p^0/D_n^0} + \frac{e}{\epsilon} \mu_p^0 P_f \frac{1}{\zeta_p} \sqrt{D_n^0/D_p^0} > \frac{1}{\tau_n} \sqrt{D_p^0/D_n^0} + \frac{1}{\tau_p} \sqrt{D_n^0/D_p^0} \quad (4.39)$$

Par ailleurs, si cette condition plus faible n'est pas réalisée, on peut montrer qu'alors la longueur caractéristique la plus grande dépend d'une manière radicalement différente de la densité de porteurs libres au point de travail (N_f et P_f) (donc elle dépend différemment des variations de G_B , c.f. Remarque ci-dessous). Dans toutes nos couches, nous avons observé une légère dépendance de la longueur mesurée (L_{mes}) en fonction du point de travail (G_B) (typiquement, nous observons que L_{mes} varie en suivant des lois de puissance d'exposant -0.15 à 0, c.f. chapitre 5). Ce comportement correspond au cas où la nouvelle condition (4.39) est vérifiée. Ceci implique donc que la propriété 2) est vraie, et par conséquent la plus grande longueur caractéristique est bel et bien une longueur de diffusion ambipolaire.

En général, la propriété 2) entraîne la propriété 3), c'est à dire que la longueur caractéristique évaluée expérimentalement à partir de la droite est L_{amb} .

Cependant, on ne peut pas exclure le cas particulier où le vecteur génération (dans l'écriture matricielle, il fait intervenir D_n^0 et D_p^0) est colinéaire avec le vecteur propre correspondant à la plus petite longueur caractéristique. Dans ce cas, on observe une droite et on évalue cette dernière longueur. Mais la variété de nos conditions de mesure (N_f , P_f) implique que nous ne pouvons pas être systématiquement dans ce cas particulier.

Notons que pour dire que l'observation de nos droites implique la condition 1), il faut aussi exclure le cas particulier où le vecteur génération est colinéaire avec un des deux vecteurs propres. Ici aussi, c'est la variété de nos conditions de mesure qui nous permet de ne pas considérer ce cas.

REMARQUE: On trouve l'expression de la condition "lifetime faible" et on démontre la propriété 2) de notre système linéarisé en écrivant les équations différentielles (4.19) et (4.20) sous forme matricielle. Le déterminant et la trace de la matrice correspondant au système (4.19) et (4.20) sont données respectivement par:

$$\text{Det} = \frac{1}{D_n^0 D_p^0 \varepsilon} (\mu_n^0 N_f + \mu_p^0 P_f) \left(\frac{1}{\zeta_n \tau_n} + \frac{1}{\zeta_p \tau_p} \right) \quad (4.40)$$

$$\text{Tr} = \frac{1}{\sqrt{D_n^0 D_p^0}} \left(\frac{e}{\varepsilon} \mu_n^0 N_f \frac{1}{\zeta_n} \sqrt{D_p^0 / D_n^0} + \frac{1}{\tau_n} \sqrt{D_p^0 / D_n^0} + \frac{e}{\varepsilon} \mu_p^0 P_f \frac{1}{\zeta_p} \sqrt{D_n^0 / D_p^0} + \frac{1}{\tau_p} \sqrt{D_n^0 / D_p^0} \right) \quad (4.41)$$

La propriété 1) s'exprime alors comme $\text{Det}/(\text{Tr})^2 \approx 1$, ce qui implique que la valeur propre la plus petite λ_1 (correspondant à la longueur propre la plus grande: $1/\lambda_1 = L_{\text{amb}}^2$) est donnée approximativement par $\lambda_1 \approx \text{Det}/\text{Tr}$. On voit que la condition lifetime faible revient à négliger les termes en τ_n et τ_p comparés aux termes en N_f et en P_f dans l'expression de la trace.

Si l'on sait seulement que la propriété 1) est vérifiée ($\lambda_1 \approx \lambda_2$), alors $\lambda_1 \approx \text{Det}/\text{Tr}$. On peut alors distinguer deux cas:

a) Si l'on peut négliger les termes en τ_n et τ_p comparés aux termes en N_f et en P_f dans la trace (condition lifetime faible), la propriété 2) est vérifiée, et on voit que les termes en N_f et en P_f apparaissent au numérateur (Det) et au dénominateur (Tr). En particulier si $N_f \approx P_f$, le terme en N_f se simplifie et λ_1 ne dépend plus de la densité de porteurs libres.

b) Si l'on ne peut pas négliger les termes en τ_n et en τ_p comparés aux termes en N_f et en P_f dans la trace (Tr), les variations de termes en N_f et en P_f affectent principalement le numérateur (Det) et beaucoup plus faiblement le dénominateur. On voit donc que dans ce cas, λ_1 dépend fortement des densités de porteurs libres.

4.4. Conclusions

Nous avons montré comment la technique de mesure du réseau de porteurs stationnaire (SSPG) permet d'évaluer L_{amb} dans le a-Si:H illuminé. Dans cette mesure, on mesure la conductivité de la couche en présence ($J_{\parallel}$) et en l'absence d'un réseau de franges d'interférences lumineuses ($J_{\perp}$). Le rapport de ces deux grandeurs mesurées (β) dépend de la période du réseau de franges (Λ). Pour autant que les conditions (2.29) (condition lifetime) et la condition d'ambipolarité (condition sur Λ) soient remplies, la représentation de $(\sqrt{2/(1-\beta)}, 1/\Lambda^2)$ donne une droite dont l'ordonnée à l'origine permet d'évaluer L_{amb} .

Sans supposer a priori que la condition lifetime est remplie, l'observation d'une droite dans la représentation de $\sqrt{2/(1-\beta)} = f(1/\Lambda^2)$ permet d'évaluer la plus grande des deux longueurs caractéristiques L_{mes} . De plus, l'observation d'une très légère dépendance de L_{mes} en fonction de la génération au point de travail avec l'observation d'une droite dans la représentation de $\sqrt{2/(1-\beta)} = f(1/\Lambda^2)$ lorsque β

varie sensiblement avec Λ montrent que la longueur mesurée L_{mes} est bel et bien une longueur de diffusion ambipolaire.

Références

- Balberg I., Albin D., Noufi R., 1991, Appl. Phys. Lett. 58 (2), p.140.
- Chiang C.-L., Schwarz R., Slobodin D.E., Kolodzey J., Wagner S., IEEE Transactions on Electron Devices, 33, 10, 1986, p.1587
- Chu V., Liu J.Z, Conde J.P, Wagner S., 1989, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol 149, ed. A. Madan, M. Thompson, P. Taylor, Y. Hamakawa, P. LeComber, Material Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, p.509-514.
- Crandall R.S, 1983, J. Appl. Phys. 54, p.7176.
- Eigenschenk R., 1989, Diplom Arbeit, Physik Department, Technische Universität, München.
- Kogelnik H. (1969) Bell. Syst. Tech. J. 48, 2909
- LeComber, P.G., Jones, D.I., Spear, W.A., 1977, Phil. Mag. 35, 1173.
- Li Yuan-Min, 1990, Phys. Rev. B, 42 (14), p. 9025.
- MacElheny P.J., Arch J.K., Fonash S.J., Appl. Phys. Lett., 51, (20), 1987, p.1611.
- Moore, A.R., 1980, Appl. Phys. Lett. 37 (3), p.327.
- Moore A. R. in "Semiconductors and Semimetals", édité par J. I. Pankove, Academic Press, 1984, vol. 21, partie C, p.239
- Orton J.W et Blood P., 1990, in "The electrical characterisation of Semiconductors: Measurement of Minority Carrier Properties", Techniques of Physics, Academic Press, London.
- Petrov, M.P, Sokolov I.A., Stepanov, S.I., et Trofimov, G.S., (1990) J. Appl. Phys. 68 (5), 2216
- Pipoz, P., 1991, Communication privée.
- Ritter D., Zeldov E. et Weiser K., (1986), Appl. Phys. Lett, 49, 791
- Ritter D. , Weiser K. et Zeldov E., (1987) J. Appl. Phys, 62, 4563
- Sauvain E., Shah A., Hubin J., Proceedings of the 21st IEEE PVSEC Conf., Kissimimee, USA, 1990, p.1560.
- Shah, A., Hubin, J., Sauvain, E., Proceedings of the 5th PVSEC Conference, Tokyo, Japan, 1990.
- Ryvkin S.M., 1964, in "Photoelectric Effects in Semiconductors", ed. Consultants Bureau, New York
- Trofimov G.S, Kosarev A.I., Kovrov A.G et LeComber P.G, J. Non-cryst. Solids, 1991

- Vieira, R. Martins, E. Fortunato, et L. Guimaraes, Proc. of the 10th European PVSEC, Lisbon, 1991, p. 379.
- Woerdman, J.P., (1970), Phys. Lett. A, **32**, 305
- Weiser K. et Ritter D., in *"Advances in Disordered Semiconductors, vol.1, Amorphous silicon and related materials"*, World Scientific, Singapor, 1989, édité par H. Fritzsche.

A. Annexe: Calcul d'erreur

A.1 Evaluation de L_{amb} :

La valeur de L_{amb} est déterminée en ajustant une droite par régression linéaire aux points $(1/\Lambda^2, \sqrt{2/(1-\beta)})$. L'ordonnée à l'origine de cette droite $B = -1/(4\pi^2 L_{amb}^2)$, et la pente $A = \gamma_0^2/(4\pi^2 L_{amb}^2)$. La valeur de Λ est calculée à partir de la relation (4.6):

$$\Lambda = \frac{1}{d} \lambda \Rightarrow \Delta\Lambda = \frac{\lambda}{d} \Delta l + \lambda/d^2 \Delta d \quad (4.42)$$

En estimant l'erreur sur la mesure de l et de d à 3mm, l'erreur relative $\Delta\Lambda/\Lambda \approx 3\%$. Expérimentalement, l'erreur sur la mesure de $J_{//}$ et $J_{\perp}$ est estimée à 2% (bruit sur le signal d'entrée du Lock-in). Ainsi, l'erreur sur L_{amb} peut être estimée à 3%, et celle sur γ_0^2 à 20 %. On peut noter que c'est surtout l'erreur sur Λ qui affecte la valeur de L_{amb} et de γ_0^2 . (c.f. Figure 4.15) évaluées par régression linéaire. Ce sont aussi les mesures aux Λ petits qui sont les moins précises. En effet, à ces $\Lambda \approx 1$ et la mesure des courants est délicate.

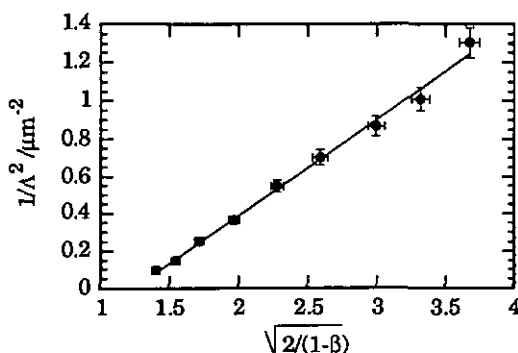


Figure 4.15: Représentation de $(1/\Lambda^2, \sqrt{2/(1-\beta)})$ avec les barres d'erreurs. $L_{amb} = 0.2 \mu\text{m} \pm 0.01 (\pm 5\%)$, $\gamma_0^2 = 0.65 \pm 0.1 (\pm 17\%)$.

A.2 Evaluation de $b = \frac{\mu_n^0 N_f}{\mu_p^0 P_f}$

A partir des mesures de L_{amb} et de $J_{\perp}$ (l'affichage du Lock-in en l'absence de franges d'interférences), on peut évaluer $b = \frac{\mu_n^0 N_f}{\mu_p^0 P_f}$ en utilisant la relation (2.68) présentée au chapitre 2:

$$\frac{L_{amb}^2}{\Delta\sigma_{ph}} \Delta G = \frac{kT}{e^2} \frac{b}{b+1} \frac{1+v_n/v_p}{b+v_n/v_p} \quad (4.43)$$

Le taux de génération ΔG du su faisceau petit signal est donné par:

$$\Delta G = I_0 \frac{1}{d} (1 - e^{-\alpha d}) (1 - R) \quad (4.44)$$

où I_0 est le flux de photons par unité de temps et de surface: $I_0 = P/3.069 \cdot 10^{-16}$ où P est la puissance lumineuse incidente (en mW/cm²), α est le coefficient d'absorption (en cm⁻¹), d est l'épaisseur de la couche (en cm) et R le coefficient de réflexion de la lumière ($R=0.33$ pour $\lambda > 1 \mu\text{m}$. Nous l'avons considéré constant).

La conductivité différentielle due au faisceau petit signal $\Delta\sigma$ est évaluée à partir de l'affichage $J_{\perp}$ du Lock-in:

$$\Delta\sigma = \frac{\Delta j}{E} = \frac{L}{d} \frac{J_{\perp} \pi}{l \sqrt{2} R_s U} \quad (4.45)$$

où L est la longueur de l'échantillon illuminé ($L=0.6$ mm), l est la distance entre les électrodes (0.5 mm) et R_s est la résistance de shunt (1M Ω), U est la tension appliquée pour la mesure.

L'Eq.(4.41) est résolue numériquement afin d'obtenir la valeur du paramètre b . Pour l'évaluation de b dans les couches non-dopées, nous avons utilisé les valeurs:

$$v_n = 1, v_p = 1 + \alpha_p, \text{ avec } \alpha_p = kT/E_0^v = 0.5 \quad (4.46)$$

Pour les couches dégradées, où b est petit, ($b < 20$), cette approximation entraîne une erreur sur l'évaluation de $b \pm 1$. (c.f. Figure 4.16).

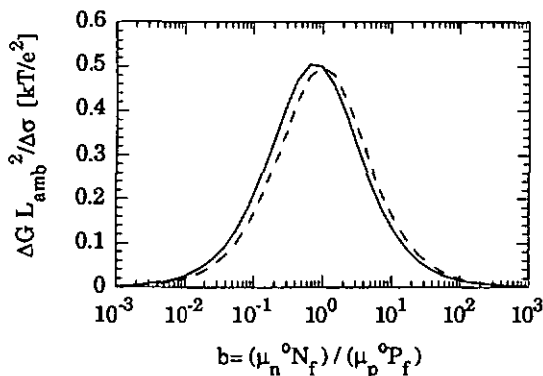


Figure 4.16 Représentation de $y = \frac{L_{amb}^2}{\Delta\sigma_{ph}} \Delta G \frac{e^2}{kT}$ en fonction de b . Pour

chaque valeur de y , il existe deux solutions pour b . Trait plein: cas du régime mixte: $v_n=1$, $v_p=1+\alpha_p$ pour $\alpha_p=0.5$ (couche intrinsèque non-dégradée), traitillé pour $v_n=1=v_p$ (couche non-dopée dégradée).

Pour les couches légèrement dopées n , nous avons utilisé des valeurs de $v_n = \alpha_p / \alpha_n = E_0^s / E_0^v = 0.5$ et $v_p = 1$. Sur la Figure 4.17 nous avons représenté les courbes $\Delta G \cdot (L_{amb}^2 / \Delta\sigma_{ph})$ en fonction de b pour des matériaux non-dopé et dopé "n". On

remarque que dans le cas des couches dopées "n", le facteur de correction v_n/v_p dans l'Eq. (4.43) introduit un facteur multiplicatif 2 dans l'évaluation de b dans le domaine $b > 100$.

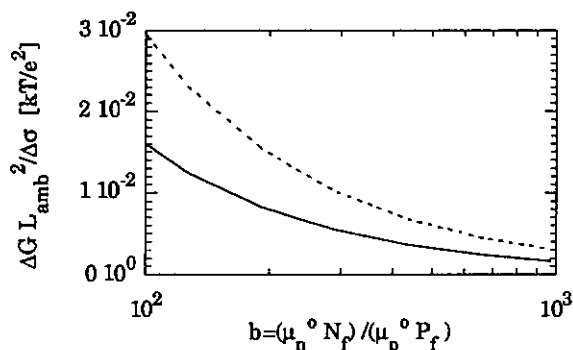


Figure 4.17: Représentation de $y = \Delta G L_{amb}^2 / \Delta \sigma_{ph}$ pour $b > 100$. Le trait plein donne les valeurs de y calculées avec l'Eq.(4.43) pour le régime mixte: $v_n = 1$, $v_p = \alpha_p + 1$, $\alpha_p = kT/E_0^v$. Le traitillé représente les valeurs de y calculées pour le cas d'un léger dopage n, avec $v_n = \alpha_p / \alpha_n$, $\alpha_n = E_0^v / E_0^c = 0.5$ et $v_p = 1$.

Il faut encore tenir compte des erreurs de mesure sur $\frac{L_{amb}^2}{\Delta \sigma_{ph}} \Delta G$. En considérant les erreurs relatives $\Delta J_{\perp} / J_{\perp} = 2\%$, $\Delta R_s / R_s = 1\%$, $d / \Delta d = 5\%$, on arrive à une erreur relative sur $\Delta \sigma_{ph}$ de $\pm 8\%$. En utilisant les valeurs $\Delta R / R = 10\%$, $\Delta P / P = 5\%$, $\Delta \alpha / \alpha = 20\%$, on arrive à une erreur relative sur ΔG de $\pm 25\%$. Cette erreur est la somme des erreurs relatives sur d , R et P . L'erreur sur α intervient dans une moindre mesure sur l'erreur relative totale. Avec $\Delta L_{amb}^2 / L_{amb}^2 = 10\%$, on arrive finalement à une erreur relative sur $\Delta G L_{amb}^2 / \Delta \sigma_{ph}$ de 50% . Ainsi, finalement, l'erreur sur b dans les couches intrinsèques, qui est surtout due à l'erreur de mesure de $(\Delta G L_{amb}^2 / \Delta \sigma_{ph})$, est de ± 4 . Dans les couches microdopées, pour $b > 100$, l'erreur relative sur b est de $\pm 50\%$. On voit que l'évaluation de b est entachée d'une très grande erreur, due à l'erreur de mesure de G . Cette erreur va entacher de la même manière l'évaluation du produit μ du porteur majoritaire. On voit ainsi que la détermination du produit μ du porteur minoritaire est plus précise que celle du porteur majoritaire.

5. RESULTATS DES MESURES DE LA LONGUEUR DE DIFFUSION ET DE LA PHOTOCONDUCTIVITE.

Dans les chapitres 2 et 3, nous avons vu que lorsque $N_f \gg P_f$ (ou $P_f \gg N_f$), la longueur de diffusion ambipolaire (L_{amb}) dépend de la densité de porteurs libres minoritaires, et L_{amb}^2 peut s'exprimer en fonction du produit "mobilité de bande $\times$ temps de recombinaison" du porteur libre minoritaire, alors que la photoconductivité (σ_{ph}) dépend de la densité de porteurs libres majoritaires, et σ_{ph} peut être exprimé en fonction du produit "mobilité de bande $\times$ temps de recombinaison" du porteur libre majoritaire. Nous avons vu dans le chapitre 4 que la méthode de mesure SSPG permet d'évaluer L_{amb} sous illumination lorsque la condition de quasi-neutralité est remplie. Ainsi, avec la méthode de mesure SSPG et la mesure de σ_{ph} , nous avons à disposition deux techniques de mesure permettant d'évaluer les deux produits $\mu\tau$ (c'est à dire $\mu_p^o \times \tau_p^R$ et $\mu_n^o \times \tau_n^R$) dans les mêmes conditions expérimentales (c'est à dire dans l'état stationnaire et sous illumination). La combinaison de ces deux mesures permet l'évaluation du paramètre $b = (\mu_n^o N_f / \mu_p^o P_f)$ qui nous sera fort utile pour la démonstration des effets du dopage et de la dégradation dans les couches légèrement dopées.

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats des mesures de L_{amb} et de σ_{ph} dans différentes couches de a-Si:H (non-dopées recuites, non-dopées dégradées et légèrement dopées).

Dans le paragraphe 5.1, nous allons tout d'abord présenter les résultats des mesures de la dépendance de L_{amb}^2 et de σ_{ph} avec le temps d'exposition à une forte lumière (cinétiques de dégradation) sur les couches non-dopées. Au paragraphe 5.1.2 nous allons donner les résultats des mesures de L_{amb}^2 et de σ_{ph} en fonction de G_B pour les couches non-dopées recuites et dégradées. Nous verrons que notre modèle fournit des explications satisfaisantes à tous les comportements observés pour les couches non-dopées. Nous allons montrer que les prédictions d'un modèle ne tenant compte que des queues de bandes ne concordent pas avec les valeurs des exposants de lois de puissance que nous observons. Nous verrons aussi que l'extension de notre modèle de base ne modifie pas les valeurs prédites pour les exposants. De ce fait notre modèle est le seul modèle permettant actuellement d'expliquer tous les comportements expérimentaux observés dans le cadre de notre travail sur les couches de a-Si:H non-dopées.

Ensuite, dans le paragraphe 5.2, nous allons présenter les résultats de nos mesures sur une série de couches légèrement dopées. En 5.2.1, nous utiliserons l'évaluation du coefficient $b = (\mu_n^o N_f) / (\mu_p^o P_f)$ sous illumination à partir des mesures de

L_{amb}^2 et de σ_{ph} pour montrer expérimentalement comment le dopage et la dégradation influencent les densités de porteurs libres photogénérés (dans l'état stationnaire). Nous verrons que si l'on fait l'hypothèse que la densité de liaisons pendantes augmente dès le début de la dégradation, les mesures des cinétiques de dégradation dans les couches légèrement dopées ne peuvent pas être interprétées dans le cadre de notre modèle. Finalement, en 5.2.2, nous verrons que les exposants des lois de puissances des dépendances de $L_{amb}^2(G_B)$ et de $\sigma_{ph}(G_B)$ mesurées sur les couches dopées recuites dépendent du taux de dopage. Nous verrons se dégager de nos mesures trois ensembles de valeurs des exposants. L'observation expérimentale de l'un ou l'autre de ces ensembles de valeurs dépend de la valeur de b . Nous avons vu au chapitre 3 que notre modèle permet d'expliquer l'apparition de ces trois ensembles de valeurs, car il prédit des valeurs des exposants des lois de puissance qui sont différents suivant le rapport N_D/P_F comparé à $\sigma^{\pm}/\sigma^0$.

5.1. a-Si:H non-dopé.

5.1.1. Dépendances de L_{amb} et de σ_{ph} en fonction de la densité de défauts.

La technique SSPG a été d'abord appliquée à la mesure de L_{amb} dans les couches non-dopées de a-Si:H [Ritter *et al.*, 1987], [Lin *et al.*, 1990] et dans les alliages de a-Si-Ge:H non-dopés [Bauer *et al.*, 1988]. Une constatation s'est vite imposée: alors que la valeur de σ_{ph} (proportionnelle au produit $\mu_n^0 \tau_n^R$) peut varier par des ordres de grandeurs suivant les conditions de déposition des couches ou en fonction de leur teneur en élément d'alliage, celle de L_{amb}^2 (proportionnelle au produit $\mu_p^0 \times \tau_p^R$) ne varie comparativement que très peu. Cette observation intrigante a entraîné des doutes sur l'utilité de SSPG pour l'évaluation des propriétés du transport des porteurs libres minoritaires pour leur utilisation à la prédiction du comportement des cellules solaires. Nous verrons au chapitre 6 qu'effectivement, et ceci pour une raison fondamentale précise (temps de recombinaison $\neq$ temps de capture), on ne peut pas utiliser en général les valeurs de L_{amb} et de σ_{ph} pour la prédiction des performances des cellules solaires.

Plus tard [Mahan *et al.* 1991] ont observé sur des couches non-dopées préparées par la technique de "Hot Wire" que L_{amb}^2 diminue de la même manière que σ_{ph} avec N_{DB} , (c'est à dire proportionnellement à $1/N_{DB}$).

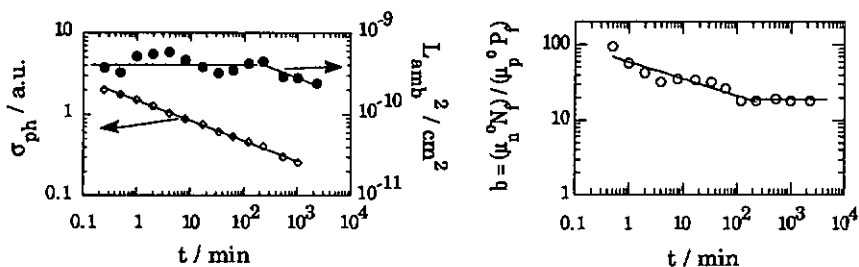
Nous allons voir que l'on peut observer ces deux comportements différents sur la même couche non-dopée suivant son état de dégradation. Nous avons observé les dépendances respectives de L_{amb}^2 et de σ_{ph} en fonction de N_{DB} sur des couches non-

dopées en utilisant l'effet observé par [Staebler et Wronski, 1977]. Dans cet effet on observe une variation des propriétés de la couche lorsqu'elle est exposée à la lumière. En particulier, les manifestations expérimentales de cet effet sur les mesures de transport stationnaire sont la diminution de σ_{ph} et la diminution de la conductivité dans l'obscurité (mouvement du niveau de Fermi en direction du milieu de la bande "interdite"). Il a été démontré que la diminution de σ_{ph} est liée à l'accroissement de N_{DB} [Stutzmann et al., 1985]. Quant à la variation de la conductivité dans l'obscurité, nous l'interpréterons plus loin dans le cadre de notre modèle. La distribution d'états dans les queues de bandes n'étant visiblement pas affectée au cours de la dégradation [Wyrsh et al. 1991], l'effet Staebler-Wronski nous permet d'observer les conséquences d'une variation de N_{DB} en gardant les autres paramètres de la densité d'états (queues de bandes) fixés.

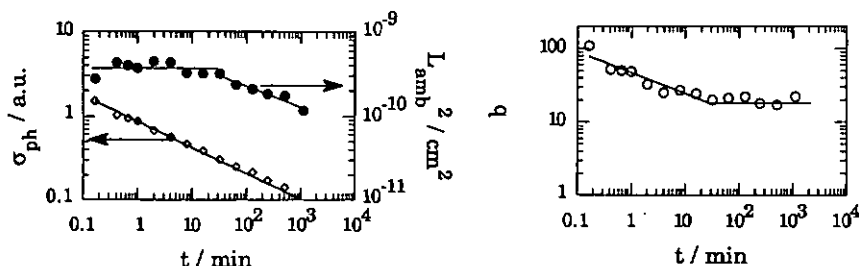
Le mécanisme microscopique à la base de l'augmentation de N_{DB} n'a pas encore été démontré, et sa mise en évidence est actuellement un des sujets les plus chauds du domaine. Nous n'avons pas axé notre travail sur cette dernière question; nous avons seulement voulu utiliser cet effet afin de mettre en évidence les dépendances de L_{amb}^2 et de σ_{ph} avec l'accroissement de N_{DB} . Nous n'avons pas mesuré explicitement l'accroissement de $N_{DB}(t)$ dans nos couches. Les cinétiques de dégradation de $\sigma_{ph}(t)$ que nous avons mesurée sur nos couches non-dopées étant tout à fait comparables avec les mesures publiées par [Stutzmann et al., 1985], nous nous contenterons d'utiliser les conclusions de cette publication qui montrent que la cause de la diminution de σ_{ph} est l'accroissement de N_{DB} .

Nous avons représenté dans la Figure 5.1 les variations de L_{amb}^2 et σ_{ph} avec le temps d'exposition. Ces mesures sont typiques de celles observées dans les couches non-dopées déposées dans notre groupe (elles ont été observées sur toutes les cinq couches que nous avons mesurées). Les résultats présentés à la Figure 5.1 ont été mesurés avec des flux lumineux de différentes intensités sur trois morceaux du même échantillon recuit. Le faisceau lumineux utilisé pour la dégradation était le faisceau laser de la mesure SSPG. Les échantillons étaient refroidis au cours de la dégradation par un flux d'air comprimé à température ambiante. La dégradation était interrompue pour mesurer σ_{ph} et L_{amb} (intensité lumineuse de mesure de 4 mW/cm²). Le paramètre b a été évalué à partir des Eqn. (2.68). et (4.41).

1) $P_{deg} = 100 \text{ mWcm}^{-2}$



2) $P_{deg} = 450 \text{ mWcm}^{-2}$



3) $P_{deg} = 650 \text{ mWcm}^{-2}$

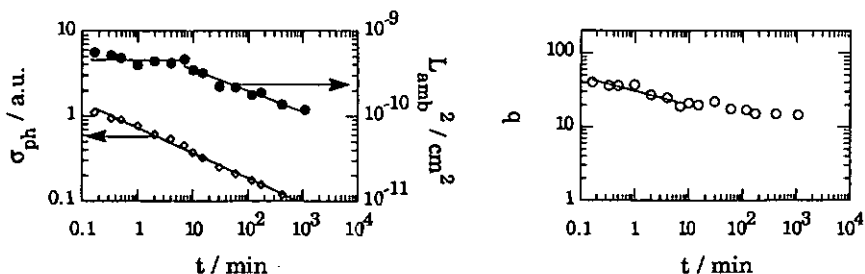


Figure 5.1: Mesures des cinétiques de dégradation de la couche non-dopée A120291. Mesures de L_{amb} , σ_{ph} (en unités arbitraires [a.u.]) et de b à une puissance lumineuse de $P_{mes} = 4 \text{ mWcm}^{-2}$. Dégradation sous différentes intensités lumineuses (P_{deg}): 1) $P_{deg} = 100 \text{ mWcm}^{-2}$, 2) $P_{deg} = 450 \text{ mWcm}^{-2}$, 3) $P_{deg} = 650 \text{ mWcm}^{-2}$.

La valeur initiale de b était $b=200$. Sa diminution rapide pendant les premières secondes de la dégradation pourrait provenir de la rapide augmentation de l'énergie d'activation qui est observée dans certaines couches au début de la dégradation [Kazanskii *et al.*, 1987]. Lorsque b , L_{amb}^2 et σ_{ph} varient, leurs variations suivent, du moins dans le domaine de temps d'exposition considéré, des lois de puissance dont l'exposant varie de 0.2 à 0.3.

En augmentant d'un facteur k l'intensité de la lumière utilisée pour la dégradation (P_{deg}), le temps nécessaire pour atteindre le point où b ne varie plus avec le temps d'exposition est diminué par un facteur k^2 (c.f. Figure 5.1), ce qui est en accord avec les observations usuelles pour les couches non-dopées [Stutzmann *et al.* 1985], et indique que la dégradation observée est principalement due à l'augmentation de N_{DB} .

Nous observons expérimentalement deux comportements de L_{amb}^2 en fonction de l'accroissement de N_{DB} :

- dans un premier régime, L_{amb}^2 est à peu près constante et σ_{ph} diminue. Dans les couches non-dopées recuites (état initial de la cinétique de dégradation), la valeur de b est relativement élevée ($b \approx 200$); c'est à dire que dans ce premier régime, $N_f > P_f$ (le rapport des mobilités de bande étant estimé à environ 20, c.f. paragraphe 5.2.1): la densité d'électrons libres est supérieure à celle des trous libres. Dans ce cas, la valeur de L_{amb}^2 est proportionnelle à P_f et la valeur de σ_{ph} est proportionnelle à N_f . En utilisant la conclusion de [Stutzmann *et al.*, 1985] qui montrent que l'effet de la dégradation est lié à l'augmentation de N_{DB} au cours du temps, on déduit de l'observation $L_{amb}^2 = \text{const. (en } t)$ que $L_{amb}^2 = \text{const. (en } N_{DB})$ et qu'ainsi la densité de trous libres P_f n'est pas affectée par l'accroissement de N_{DB} . Nous allons faire l'hypothèse que le rapport des mobilités de bande μ_n^0/μ_p^0 ne varie pas au cours de la dégradation [Wyrsh *et al.* 1991]. Avec cette hypothèse, la diminution de b indique que rapport N_f/P_f décroît. Comme P_f ne varie pas (reflétée par la constance de L_{amb}), la diminution de N_f/P_f est causée uniquement par la diminution de N_f (reflétée par la diminution de σ_{ph}).

- dans le deuxième régime, L_{amb}^2 diminue de la même manière que σ_{ph} , et on observe (c.f. Figure 5.1) que le rapport $b \propto N_f/P_f$ reste constant. La valeur de b minimale observée dans cette couche dégradée vaut $b_{min} \approx 20$. La valeur b_{min} dépend des échantillons. Des valeurs de $b_{min} = 10$ ont été observées dans certaines de nos couches non-dopées dégradées. (D'ailleurs, des valeurs de b_{min} allant jusqu'à 2 ont été observées par [Ritter *et al.* 1988] dans des couches non-dopées).

Comment peut-on interpréter ces observations expérimentales dans le cadre du modèle de la recombinaison et du modèle de la densité d'états que nous avons présentés au chapitre 3 ? Les prédictions de notre modèle dépendant de manière cruciale du rapport N_f/P_f comparé au rapport des sections efficaces $\sigma^\pm/\sigma^0$, l'évaluation de b permettant l'estimation de N_f/P_f nous sera d'une grande utilité pour distinguer les différents régimes.

1) Ce n'est que lorsque $1 \cdot N_f/P_f \ll \sigma^\pm/\sigma^0$ que notre modèle prédit que L_{amb}^2 ne dépend pas de N_{DB} (cas du régime "mixte"). Nous allons utiliser l'observation expérimentale de l'invariance de L_{amb}^2 dans la première partie de la cinétique de dégradation pour supposer l'existence du régime "mixte" dans les couches non-dopées recuites ou au début de la dégradation (c'est pour la couche dans l'état initial que la valeur de N_f/P_f est la plus grande (valeur de b maximale, c.f. Figure 5.1), et donc celle pour laquelle la condition $1 \cdot N_f/P_f \ll \sigma^\pm/\sigma^0$ sera la plus difficile à remplir). Les mesures des coefficients des lois de puissance des dépendances de $L_{amb}^2(G_B)$ et de $\sigma_{ph}(G_B)$ dans la couche à l'état initial ne contredisant pas cette hypothèse (c.f. paragraphe 5.1.2), nous allons en voir les conséquences: l'utilisation de notre modèle dans le cas du régime "mixte" pour expliquer la première partie des cinétiques de dégradation implique une borne inférieure à la valeur du rapport des sections efficaces $\sigma^\pm/\sigma^0$. Cette valeur peut être déterminée en estimant le rapport N_f/P_f dans la couche à l'état initial. Dans nos couches non-dopées recuites, nous mesurons $b=200$. En utilisant une valeur de $\mu_n^0/\mu_p^0=20$ (c'est l'estimation de la valeur de ce rapport, calculée à partir de la mesure de b dans une couche légèrement dopée, c.f. paragraphe 5.2.1) on voit que $N_f/P_f=10$. Ainsi, pour satisfaire la condition d'existence du régime mixte $\sigma^\pm/\sigma^0 \gg N_f/P_f$, il faut que $\sigma^\pm/\sigma^0 \gg 100$. (Nous avons vu au paragraphe 3.2.4 qu'un rapport $\sigma_p^-/\sigma_n^0 \geq 10 N_f/P_f$ est suffisant pour que la condition du régime "mixte" soit remplie).

Si l'on utilisait une valeur plus basse pour μ_n^0/μ_p^0 , (par exemple la valeur $\mu_n^0/\mu_p^0=10$ couramment utilisée dans les simulations numériques) on trouverait que pour que le régime mixte existe dans les couches non-dopées recuites, il faudrait que le rapport $\sigma^\pm/\sigma^0$ soit encore plus grand (dans le cas de notre exemple, $\sigma^\pm/\sigma^0 > 200$).

Une valeur de $\sigma^\pm/\sigma^0 > 100$ est plus élevée que celle choisie en général dans les simulations numériques [Vaillant *et al.*, 1986: $\sigma^\pm/\sigma^0 \approx 5$ à 50], [Kocka *et al.* 1991: $\sigma^\pm/\sigma^0 \approx 10$] (qui prédit une dépendance de L_{amb}^2 en $1/N_{DB}$), [Abelson, 1989 $\sigma^\pm/\sigma^0 \approx 5$]. Toutefois elle est en accord avec celle publiée par [Wyrach, 1991]: $\sigma^\pm/\sigma^0 \geq 100$.

On peut interpréter l'effet de la dégradation dans le cadre de notre modèle du régime mixte de la manière suivante: à l'état initial, dans la couche non-dopée $N_f > P_f$ à cause de la dissymétrie introduite dans la densité d'états par les queues de bandes. Lorsque le matériau est illuminé, la neutralité est maintenue principalement par l'égalité entre la densité de trous localisés dans la queue de bande de valence (P_t) et celle des électrons localisés sur des liaisons pendantes chargées négativement (ρ_{db}) (c.f. paragraphe 3.2.2). La densité de trous localisés dans la queue de valence ne dépend pas de N_{DB} : elle ne dépend que de P_f . Afin de maintenir ρ_{db} égale à P_t lorsque N_{DB} augmente, il faut que N_f diminue (c.f. paragraphe 3.2.2). On voit que dans le cadre de notre modèle, c'est l'effet dominant des charges localisées sur le maintien de la neutralité dans la couche illuminée qui nous permet d'interpréter nos mesures. On peut utiliser les arguments donnés au paragraphe 3.4 pour l'interprétation de l'effet du dopage dans le a-Si:H pour discuter de l'effet de la dégradation sur la position du niveau de Fermi dans les couches non-dopées. Si la neutralité du matériau dans l'obscurité est aussi gouvernée par les densités de charges localisées dans la bande "interdite", on peut s'attendre à ce que la modification de la densité d'états causée par la dégradation se traduise par une variation de la position du niveau de Fermi. Si tel est le cas, la raison pour laquelle le niveau de Fermi dans les couches non-dopées dans l'état recuit (état initial) se trouve entre le milieu de la bande "interdite" et le bord de la bande de conduction (observation expérimentale) est la dissymétrie des queues de bandes. Au fur et à mesure de la dégradation, la densité de liaisons pendantes augmente (états au milieu de la bande interdite), et la dissymétrie due aux queues de bandes se fait de moins en moins sentir: le niveau de Fermi s'approche du milieu de la bande "interdite", jusqu'à une position fixée par les caractéristiques de ces états (sections efficaces de capture, énergie de corrélation). Cette interprétation intuitive de l'effet de la dégradation sur la position du niveau de Fermi n'est valable que si ce sont les mêmes types de charges localisées qui gouvernent la neutralité du matériau dans l'obscurité et sous illumination. De plus, elle ne prend en compte que l'effet des états dans la bande "interdite" sur le maintien de la neutralité.

2) Nous observons que lorsque b a atteint la valeur limite b_{min} , l'augmentation de N_{DB} affecte autant P_f que N_f (diminution de L_{amb}^2 proportionnelle à celle de σ_{ph} , c.f. Figure 5.1). Ce comportement est prévisible dans le cadre de notre modèle si l'on considère que N_{DB} a augmenté jusqu'à être suffisamment élevé pour que les charges localisées dans les liaisons pendantes gouvernent la neutralité; dans ce cas, la dissymétrie due aux queues de bandes est négligeable. Notre modèle prédit alors les dépendances suivantes: $\sigma_{ph} \propto 1/N_{DB}$, $L_{amb}^2 \propto 1/N_{DB}$, et $b = \text{const}$ (en N_{DB}); ce

qui correspond à nos observations: σ_{ph} et L_{amb}^2 varient de la même manière avec l'augmentation de N_{DB} (c.f. Figure 5.1).

Lorsque seules les liaisons pendantes chargées déterminent la neutralité, P_f et N_f seront fixées par les valeurs des sections efficaces de capture et N_{DB} (c.f. paragraphe 3.2). Leur rapport ne sera fixé que par les valeurs des sections efficaces de capture (Eq. 3.10'):

$$\left(\frac{N_f}{P_f}\right)_{min} = \sqrt{\frac{\sigma_p^0 \sigma_p^-}{\sigma_n^0 \sigma_n^+}} \quad (5.1)$$

Ainsi, on voit que lorsque N_{DB} est suffisamment élevé, la valeur de b ne varie plus et est fixée par le rapport des mobilités de bandes et les valeurs des sections efficaces:

$$b_{min} = \frac{\mu_n^0}{\mu_p^0} \sqrt{\frac{\sigma_p^0 \sigma_p^-}{\sigma_n^0 \sigma_n^+}} \quad (5.2)$$

La mesure de b_{min} dans des couches dégradées fournit ainsi un moyen d'évaluer la borne supérieure de la valeur du rapport des mobilités de bande μ_n^0/μ_p^0 si l'on connaît les valeurs des sections efficaces de capture. Elle est égale à ce rapport dans le cas où $\sigma_n^0/\sigma_p^0 = \sigma_p^-/\sigma_n^+$. Si l'on connaît la valeur de μ_n^0/μ_p^0 , elle permet d'évaluer la valeur de $(\sigma_p^0 \sigma_p^-)/(\sigma_n^0 \sigma_n^+)$, qui donne une idée de l'éventuelle dissymétrie entre N_f et P_f due aux liaisons pendantes.

Dans nos couches non-dopées (déposées par la technique VHF), les valeurs de b_{min} mesurées varient de 20 à 10 suivant les échantillons. En utilisant la valeur de $\mu_n^0/\mu_p^0 = 20$ (déterminée à partir de la mesure de b dans une couche (VHF) légèrement dopée, c.f. paragraphe 5.2.1), on trouve que $(N_f/P_f)_{min} = 0.5$ à 1, ce qui montre d'après l'Eq.(5.1) que les sections efficaces de captures des électrons ne sont pas très différentes de celles des trous. Cette observation justifie l'hypothèse que nous avons faite pour établir le cas du régime "mixte", où nous avons supposé que les liaisons pendantes n'introduisent pas de dissymétrie entre N_f et P_f .

5.1.2. Dépendances de L_{amb} et de σ_{ph} en fonction du taux de génération G_B .

5.1.2.a. Cas des couches non-dopées recuites.

Dans le domaine de taux de génération G_B auquel nous avons accès expérimentalement, les densités de porteurs libres varient en suivant des lois de puissance en fonction de G_B . Dans ce paragraphe, nous allons présenter les résultats des mesures des dépendances de $L_{amb}^2(G_B)$, de $\sigma_{ph}(G_B)$ et de $b(G_B)$ observées dans les couches de a-Si:H non-dopées. L'observation de l'acroissement de

b avec G_B (c.f. Figure 5.2) dans les couches non-dopées recuites, qui n'avait pas encore été publiée, contredit les prédictions que l'on peut obtenir en utilisant un modèle ne tenant compte que de l'effet des queues de bandes ([Zeldov *et al.* 1984], [Balberg *et al.* 1988]) dans l'équation de neutralité (c.f. paragraphe 5.1.3). C'est cette observation qui nous a mis la puce à l'oreille et nous a incité à développer notre modèle, qui tient compte de l'effet des queues de bandes et des liaisons pendantes sur le maintien de la neutralité. De plus, les valeurs des exposants des lois de puissance observées pour les dépendances de L_{amb}^2 et de σ_{ph} en fonction de G_B ne sont pas prédites correctement par les modèles qui ne tiennent compte que des queues de bandes (c.f. paragraphe 5.1.3), alors que notre modèle prédit convenablement nos observations.

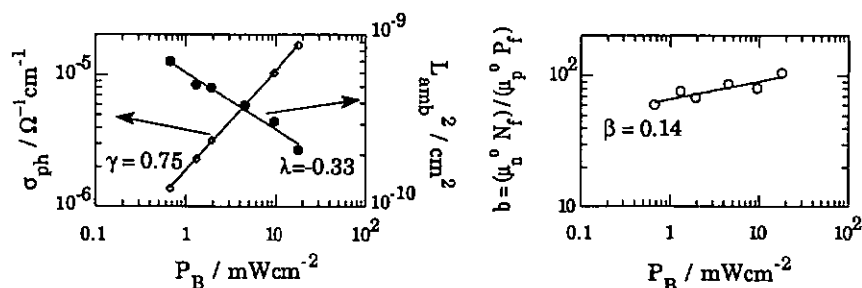


Figure 5.2 : Dépendances de σ_{ph} , L_{amb}^2 et b en fonction de l'intensité lumineuse du fond continu (P_B): couche non-dopée recuite (A021291). Le taux de génération G_B est proportionnel à P_B . Pour $P_B = 10 \text{ mW/cm}^2$, $G_B = 9.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$.

En utilisant notre modèle qui tient compte des queues de bandes et des liaisons pendantes, les prédictions auxquelles nous sommes arrivés dans le cas du régime "mixte" sont les suivantes (c.f. paragraphe 3.2.2):

$$\sigma_{ph} \propto G \quad \gamma = 1 \quad (5.3)$$

$$L_{amb}^2 \propto G^{-\alpha_p/(1+\alpha_p)} \quad \lambda = -\frac{\alpha_p}{1+\alpha_p} \quad (5.4)$$

$$b \propto G^{\alpha_p/(1+\alpha_p)} \quad \beta = \frac{\alpha_p}{\alpha_p + 1} \quad (5.5)$$

où $\alpha_p = kT/E_0^v$.

On peut approcher la valeur E_0^v par la valeur de l'énergie d'Urbach mesurée sur un spectre d'absorption optique (méthode PDS): $E_0^v = E_u$. Pour la couche particulière de notre exemple illustratif de la Figure 5.2, nous avons mesuré $E_u = 37$

meV. En utilisant cette valeur dans l'Eq.(5.4), on trouve un coefficient prédit $\lambda = -0.4$. Cette prédiction correspond raisonnablement bien à la grandeur mesurée ($\lambda = -0.33$). La valeur prédite pour γ ($\gamma=1$) est plus grande que celle observée ($\gamma=0.75$). Il faut toutefois noter que la valeur $\gamma=0.75$ observée dans cette couche particulière est relativement basse. Les valeurs typiques de γ dans les couches non-dopées recuites se situent dans la gamme $\gamma=0.9$ à 0.75 .

La valeur prédite pour β en utilisant l'équation (5.5) et la valeur de $E_u=37$ meV ($\beta=0.4$) est plus beaucoup plus grande que celle que nous avons mesurée ($\beta=0.14$). Cet écart est dû à l'écart entre la valeur prédite pour γ ($\gamma=1$) et la valeur observée ($\gamma=0.75$). En effet, dans les couches où $N_p \gg P_f$, comme nous l'avons vu au chapitre 2, il existe, à cause de la définition même de b , la relation $1 = \gamma - \beta - \lambda$ (c.f. paragraphe 2.4). (On peut vérifier que les exposants évalués expérimentalement obéissent à cette relation: $0.75 - 0.14 + 0.33 = 0.94$). Si la valeur de γ observée est inférieure à celle prédite, la valeur de β qui doit par définition obéir à la relation mentionnée ci-dessus, sera inférieure à celle prédite.

Malgré l'observation d'un γ plutôt bas dans cette couche particulière, les prédictions de notre modèle dans le cas du régime "mixte" pour les exposants des lois de puissance observés dans les couches non-dopées recuites sont satisfaisantes. Cet accord justifie aussi l'interprétation du premier régime de la cinétique de dégradation mesurée dans cette couche non-dopée dans le cadre du modèle du régime "mixte". Le domaine du régime mixte existe dans un intervalle de taux de génération "pas trop élevé". Expérimentalement, avec nos mesures sur deux décades d'intensité, nous ne sommes pas sortis du domaine de génération à partir duquel le régime mixte n'est plus observé. Le domaine de G_B pratiquement utilisable est limité vers le haut car si nous utilisons des intensités lumineuses trop élevées, la couche se dégrade au cours de la mesure, et on mesure l'effet de la dégradation plutôt que les dépendances de σ_{ph} et L_{amb} avec G_B .

Comme nous l'avons mentionné, les valeurs de γ typiques des couches non-dopées varient de $\gamma=0.75$ à $\gamma=0.9$. On pourrait soupçonner qu'une des hypothèses de notre modèle du régime mixte conduisant à la prédiction $\gamma=1$ n'est pas vérifiée expérimentalement. Nous arrivons à prédire une valeur $\gamma=1$ dans le cas du régime "mixte" en ne considérant que la recombinaison par les liaisons pendantes: $R=R_{DP}$ et en posant que toutes les liaisons pendantes sont neutres ($f^0=1$). L'une ou l'autre de ces deux hypothèses simplificatrices pourrait ne pas être vérifiée. On pourrait soupçonner que le fait de ne considérer que la recombinaison par les liaisons pendantes et de négliger la densité de centres de recombinaison dans les queues de bandes pourrait être une approximation trop grossière. En effet, les premiers modèles qui ont expliqué la dépendance de σ_{ph} en loi de puissance de G_B (observées

alors dans les chalcogénures) [Rose, 1963], [Ryvkin, 1964] expliquent la valeur de l'exposant γ en ne tenant compte que de la variation de la densité de centres de recombinaison dans les queues de bandes avec G_B . Nous allons montrer plus en détail au paragraphe suivant que l'introduction de l'effet des centres de recombinaison dans les queues de bande ne modifie pas les valeurs prédites par notre modèle pour les exposants γ , λ et β .

5.1.2.b. Cas des couches non-dopées dégradées.

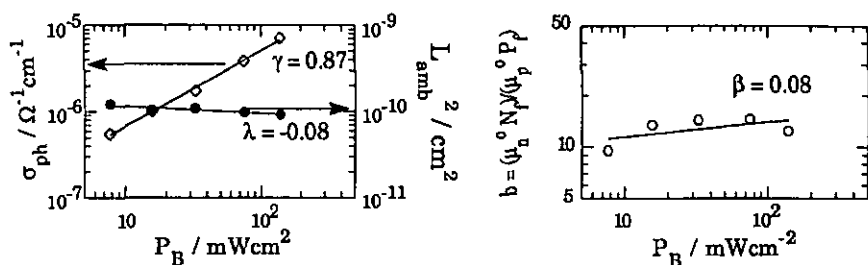


Figure 5.3: Dépendances mesurées pour σ_{ph} , L_{amb}^2 et de b en fonction de l'intensité lumineuse du fond continu P_B : couche non-dopée dégradée (A021291).

Dans le cas où la couche non-dopée est dégradée, nous observons pour notre couche particulière les exposants des lois de puissance $\gamma=0.87$ et $\lambda=-0.08$ et $\beta=0.08$ (c.f. Figure 5.3). Les valeurs typiques observées pour γ , λ et β dans les couches dégradées sont $\gamma=0.9$ à 0.95 , $\lambda=0$ à -0.1 et $\beta=0$ à 0.05 . Nous pouvons prédire raisonnablement ces comportements par notre modèle dans le cas du régime "dégradé". Ce régime apparaît dans notre modèle lorsque la condition $\sigma^\pm / \sigma^0 \gg N_f / P_f$ est remplie. Cette condition est facilement réalisée dans les couches dégradées. En effet, en utilisant une valeur du rapport des mobilités de bande $\mu_n^0 / \mu_p^0 = 20$, on trouve à partir de la valeur mesurée pour b ($b \approx 15$) que $N_f \approx P_f$. Le rapport $\sigma^\pm / \sigma^0$ étant plus grand que 1 ($\sigma^\pm / \sigma^0 > 100$ d'après notre interprétation des mesures de cinétiques dans les couches non-dopées, $\sigma^\pm / \sigma^0 = 50$ à 5 pour les valeurs communément admises dans les simulations numériques, c.f. paragraphe 5.1.1), on voit que la condition $\sigma^\pm / \sigma^0 \gg N_f / P_f$, nécessaire dans notre modèle pour l'observation du régime "dégradé", est facilement remplie. Dans ce régime, les temps de recombinaison $\tau_p^R = \tau_n^R = (\tau_n^0 \tau_p^0) / (\tau_n^0 + \tau_p^0)$ sont constants en fonction de G_B ; la très grande majorité des liaisons pendantes sont neutres, et la variation de G_B ne modifie pas de manière sensible cet

état de neutralité (c.f. aussi chapitre 3). Nous pouvons donc interpréter dans le cadre de notre modèle que l'observation de $\gamma=1$ et de $\lambda=0$ correspond au cas où les deux densités de porteurs libres varient proportionnellement à G_B : $N_T \propto G_B$ et $P_F \propto G_B$.

5.1.3. Comparaison des valeurs prédites par divers autres modèles pour les exposants des lois de puissances (a-Si:H non-dopé recuit).

Nous allons détailler ici deux modèles différents permettant de prédire les exposants des lois de puissance des variations de $L_{amb}^2(G_B)$, $\sigma_{ph}(G_B)$ et $b(G_B)$. Il est important de distinguer ici le rôle des charges localisées (a) sur le maintien de la neutralité et (b) sur la recombinaison. Nous allons d'abord traiter un modèle dans lequel seul l'effet des deux queues de bandes sera considéré, à la fois sur la recombinaison et sur le maintien de la neutralité de charge. Dans notre modèle de base, nous avons considéré les charges localisées dans les queues de bandes uniquement dans leur rôle sur le maintien de la neutralité, alors que nous avons négligé leur effet éventuel sur la recombinaison. Nous allons étendre notre modèle de base de manière à tenir compte de l'effet des centres de recombinaison dans les queues de bandes.

Nous verrons que le premier modèle prédit une valeur de l'exposant de la loi de puissance $\sigma_{ph}(G_B)$ ne correspondant pas avec les valeurs observées dans les couches de a-Si:H non-dopées. Nous verrons que l'extension de notre modèle au cas où les centres de recombinaison dans les queues de bandes jouent un rôle important dans la recombinaison ne modifie pas les valeurs prédites par notre modèle de base, où nous avons négligé la densité de centres de recombinaison dans les queues de bandes.

5.1.3.a. Cas d'une densité d'états avec seulement deux queues de bandes (pas de liaisons pendantes du tout).

Dans les modèles de base expliquant l'observation d'une dépendance en loi de puissance de $\sigma_{ph}(G_B)$ dans les chalcogénures [Rose, 1963], [Ryvkin, 1964], on considère le déplacement des niveaux de démarcation (qui sont les niveaux d'énergie séparant les états localisés jouant le rôle de centres de recombinaison de ceux jouant le rôle de pièges, c.f. paragraphe 3.1) dans une queue de bande de distribution exponentielle: les niveaux de démarcation se rapprochent du seuil de mobilité lorsque G_B augmente (c.f. Figure 5.4); ainsi une densité croissante d'états localisés jouent le rôle de centres de recombinaison:

$$N_r = N_r(G_B) \quad (5.6)$$

où N_r est la densité de centres de recombinaison, qui croît avec G . Dans le modèle habituel [Rose, 1963], grâce à des hypothèses sur les sections efficaces de capture, seule la queue de bande correspondant au porteur libre considéré joue un rôle: le modèle se réduit au cas à un seul type de porteur. Dans le cas des électrons, l'exposant apparaissant dans la loi de puissance est donné par:

$$n_f \propto G \frac{E_0^c}{kT + E_0^c} \quad (5.7)$$

où T est la température absolue et E_0^c est l'énergie caractéristique de la densité d'états exponentielle (c.f. paragraphe 3.2). En utilisant la valeur typique $E_0^c = 25$ meV (≈ 0.97 kT pour $T=300$ K), on voit que l'exposant prédit par ce modèle est $\gamma \approx 0.5$. Cette valeur est inférieure à celle de 0.75 à 0.9 couramment observée dans les couches non-dopées recuites; ainsi, l'application "telle quelle" du modèle de Rose ne permet pas d'expliquer la valeur mesurée pour γ dans ce type de couches.

Nous allons ici généraliser le concept développé par Rose au cas d'une densité d'états avec deux queues de bande. Ce modèle n'est pas réaliste pour décrire la recombinaison et la neutralité de charge dans le a-Si:H. En effet, comme les effets de la dégradation le montrent, les liaisons pendantes jouent un rôle capital sur la recombinaison dans ce matériau. Nous avons voulu généraliser le concept développé par Rose pour montrer que des considérations sur le maintien de la neutralité deviennent nécessaires dès que l'on veut considérer les deux types de porteurs.

Rose introduit le concept des quasi-niveaux de Fermi pour décrire les densités de porteurs libres hors équilibre (photogénérés). Les quasi-niveaux de Fermi sont à peu près égaux aux niveaux de démarcation E_{tn} et E_{tp} que nous avons introduits au chapitre 3 pour différencier les rôles des états localisés (rôle de centre de recombinaison ou de pièges). Nous n'allons utiliser que le concept des niveaux de démarcation. Lorsque G_B varie, N_f et P_f varient. Leur variation va se traduire par un mouvement des deux niveaux de démarcation. Dans le cas d'une illumination homogène, N_f et P_f varieront de manière à ce que la neutralité soit maintenue. Ainsi, les mouvements de E_{tn} et E_{tp} , qui traduisent la variation de N_f et de P_f avec G_B , ne sont pas indépendants. Dans le modèle de densité d'états où on ne considère que l'effet des queues de bandes sur le maintien de la neutralité, lorsque $E_0^c > E_0^s kT$ (c.f. paragraphe 3.2), la condition de neutralité est donnée par $N_t = P_t$ ($N_t \propto N_f$, $N_t \propto P_f$ et $P_t \propto N_f$, $P_t \propto P_f$ et $N_p \propto P_p$). La recombinaison n'est pas due aux liaisons pendantes (il n'y en a pas), mais se passe par les centres de recombinaison dans les queues de bandes, sous les niveaux de démarcation (c.f. Figure 5.4).

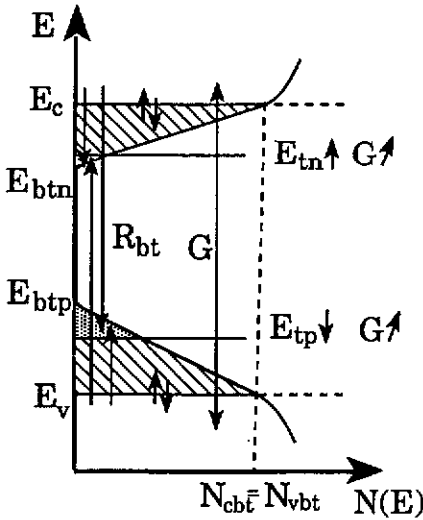


Figure 5.4: Variation des niveaux de démarcation (E_{tn} et E_{tp}) avec $G=G_B$ dans une densité d'états avec seulement deux queues de bandes exponentielles. La condition de neutralité est assurée par $N_t = P_t$ (surface hachurée). Les densités de centres de recombinaison dans les queues de bandes sont données par les surfaces pointillées. Leur occupation est déterminée par les captures des deux types de porteurs libres. Celle des états dans les queues de bande ne dépend que des captures et des réémissions thermiques d'un type de porteur.

Dans ce cas, en introduisant l'hypothèse que les sections efficaces de capture des électrons libres (σ_n) et des trous libres (σ_p) sur les queues de bandes remplissent la condition $\sigma_n/\sigma_p \approx P_f/N_f$ (ce qui est le cas si σ_n et σ_p sont à peu près identiques, et si $E_0^v > E_0^c \Rightarrow N_f \approx P_f$), on trouve que la fonction de recombinaison des porteurs libres dans la queue de bande de valence est donnée par [Hubin, 1992]:

$$R_{qbh} = v_{th} \sigma_p N_{qbh} P_f \quad (5.8)$$

où N_{qbh} est la densité de centres de recombinaisons dans la queue de bande:

$$N_{qbh} = \int_{E_{tp}}^{E_0^v} g(E) dE = N_{vbt} E_0^v \left(\frac{P_f}{N_v} \right)^{\alpha_p} \quad (5.9)$$

Il faut remarquer que la densité de centres de recombinaison dans la queue de bande n'est pas égale à la densité de charge dans la queue de bande. En effet, tous les centres de recombinaison dans la queue de bande ne sont pas chargés (pour l'expression de la densité de charge des centres de recombinaison dans la queue de

bande, c.f. [Shah *et al.* 1990]). Comme dans le calcul de R_{DB} , (où la densité de centre de recombinaison qui apparaît est N_{DB}) on tient compte de la fonction d'occupation dans le calcul de R_{qb} . La fonction de recombinaison des porteurs libres sur les centres de recombinaison dans la queue de bande de conduction est donnée par:

$$R_{qbe} = v_{th} \sigma_p N_{rqbe} P_f \quad (5.10)$$

où N_{rqbh} est la densité de centres de recombinaisons dans la queue de bande:

$$N_{rqbh} = \int_{E_{b1n}}^{E_{t1n}} g(E) dE = N_{cbt} E_0^c \left(\frac{N_f}{N_c} \right)^{\alpha_n} \quad (5.11)$$

Le taux de recombinaison total R est la somme des deux contributions:

$$R_{qb} = R_{qbh} + R_{qbe} \quad (5.12)$$

Si $E_0^c > E_0^v$, on aura que $N_f \approx P_f$ et $N_{rqbh} \approx N_{rqbe}$. Nous allons utiliser l'approximation pour R_{qb} :

$$R_{qb} \approx R_{qbh} \quad (5.13)$$

En utilisant l'expression (5.8) pour R_{qb} et les résultats pour la dépendance de $N_f(N_f)$ (Eq. 3.36) et $P_f(P_f)$ (Eq. 3.37) on trouve que:

$$P_f \propto G^{\frac{1}{1+\alpha_p}} \quad (5.14)$$

C'est la même dépendance que celle que nous avons obtenue dans le cas du régime mixte. Pour la dépendance de $N_f(G_B)$, on obtient que:

$$N_f \propto G^{\frac{\alpha_p}{\alpha_n(1+\alpha_p)}} \quad (5.15)$$

En utilisant les valeurs typiques $\alpha_p=0.5$ et $\alpha_n=0.8$, on voit que l'exposant prédit par l'Eq.(5.15) pour la loi de puissance de $N_f(G_B)$ vaut 0.4. (Celui de $\sigma_{ph}(G_B)$ est identique: $\gamma=0.4$). De plus, on peut montrer que dans ce cas b diminue avec G_B . En utilisant la notion de quasi-niveaux de Fermi pour décrire les densités de porteurs libres hors-équilibre, la diminution de b avec G_B se traduira par un mouvement du quasi-niveau de Fermi des trous vers la bande de valence plus rapide que celui des électrons vers la bande de conduction. Ainsi, l'utilisation d'un modèle ne tenant compte que des queues de bandes dans l'équation de neutralité prédit en particulier que b diminue avec G_B et la valeur de γ qu'on trouve en utilisant des valeurs typiques pour les énergies caractéristiques des queues de bandes est trop petite.

Il n'est donc pas possible d'expliquer les valeurs des exposants que nous avons mesurées dans les couches de a-Si:H non-dopées recuites en ne tenant compte que des queues de bandes.

5.1.3.b. Cas d'une densité d'états avec liaisons pendantes et queues de bandes: recombinaison dans les queues de bandes non-négligeable.

Nous avons vu que la valeur de γ prédite par notre modèle de base pour la recombinaison ($\gamma \approx 1$) est plus grand que celui mesuré (typiquement, $\gamma = 0.75$ à $\gamma = 0.9$). Dans notre modèle de base, nous avons considéré que la contribution la plus importante à la recombinaison est celle qui fait intervenir les liaisons pendantes. Dans le cas du régime mixte, nous avons de plus utilisé l'approximation de calcul que toutes les liaisons pendantes sont neutres ($f^0=1$). Nous n'allons pas discuter ici de l'effet d'une variation de f^0 avec G_B , qui entraînerait probablement aussi une correction des valeurs des exposants prédites par notre modèle de base (c.f. [Favre *et al.* 1991] où il a été montré comment γ varie (de 0.6 à 1) lorsque f^0 varie à cause des effets des impuretés ou des effets du pliage de bandes, à la place d'un effet dû à la variation de G_B). Nous allons étendre notre modèle de base pour tenir compte de l'effet des centres de recombinaison dans les queues de bandes. Voyons quelles sont les valeurs prédites pour les exposants des lois de puissance dans les couches de a-Si:H non-dopées recuites dans le cas où on en tient compte.

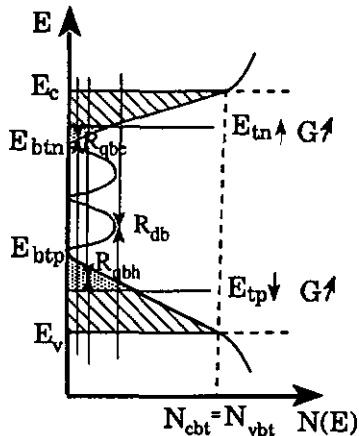


Figure 5.5: Densité d'états avec deux queues de bandes et des liaisons pendantes. La densité de centres de recombinaison sous le niveau de démarcation dans la queue de bande de valence n'est pas négligeable comparée à celle des liaisons pendantes, et trois types de centres participent à la recombinaison: R_{qbe} , R_{qbh} (recombinaison par les centres localisés dans les queues de bandes) et R_{db} (recombinaison par les liaisons pendantes).

Le taux de recombinaison est donné par la somme des trois contributions à la recombinaison:

$$R = R_{db} + R_{qbh} + R_{qbe} \quad (5.16)$$

Comme nous l'avons déjà mentionné au paragraphe précédent, lorsque $E_0^v > E_0^c$, on aura que $N_f \propto P_f$ et $R_{qbh} \propto R_{qbe}$.

Nous allons considérer la cas extrême où la recombinaison dans les queues de bandes l'emporte sur la recombinaison par les liaisons pendantes: $R_{DB} < R_{qbh}$. Dans ce cas, l'équation de continuité devient:

$$R = R_{qbh} = N_{vbt} E_0^v \left(\frac{P_f}{N_v} \right)^{\alpha_p} v_{th} \sigma_p P_f = G_B \quad (5.17)$$

Quant à la densité de charge des centres de recombinaison (elle n'est pas égale à N_{rqbh} !, c.f. [Shah et al. 1990]), nous allons admettre une situation où les niveaux de démarcation sont suffisamment loin des bords des bandes pour qu'elle soit négligeable. L'expression pour la condition de neutralité sera alors donnée, comme dans le régime mixte, par:

$$\rho_{db} = P_t \quad (5.18)$$

La résolution de l'équation de continuité Eq.(5.17) avec celle de neutralité Eq.(5.18) nous donne:

$$P_f \propto G_B^{\frac{1}{1+\alpha_p}} \quad (5.19)$$

$$N_f \propto G_B \quad (5.20)$$

On voit que même dans le cas extrême où la recombinaison se produit principalement par les centres de recombinaison dans la queue de bande de valence, et que la charge de ces centres est négligeable comparée à ρ_{db} et à P_t , on obtient les mêmes prédictions pour les exposants des lois de puissance de $N_f(G_B)$ et $P_f(G_B)$ que celles obtenues en considérant que la recombinaison se produit principalement par les liaisons pendantes.

L'introduction de l'effet des centres de recombinaison dans la queue de bande de valence ne permet donc pas d'expliquer pourquoi l'exposant mesuré γ est plus petit que 1.

De plus, ce modèle ne permet pas de tenir de l'effet de la dégradation (augmentation de la densité de liaisons pendantes) sur la photoconductivité. En effet, si la recombinaison se produit surtout par les queues de bandes, la modification de la densité de liaisons pendantes ne devrait affecter aucune des deux densités de porteurs libres, ce qui n'est pas ce que nous avons observé (et ce qui est observé en général).

5.2 a-Si:H légèrement dopé.

Nous avons vu au chapitre 3 que le paramètre clé de notre modèle pour la recombinaison et pour le calcul de la densité de charges localisées sous illumination est le rapport N_f/P_f comparé au rapport $\sigma^\pm/\sigma^0$. Comme le rapport $\sigma^\pm/\sigma^0$ est fixé par la nature des centres de recombinaison (dans notre modèle, les liaisons pendantes), et qu'il est difficile de maîtriser et de caractériser un nouveau type de centre de recombinaison, il n'est pratiquement pas envisageable de faire varier $\sigma^\pm/\sigma^0$. Par contre, il est possible expérimentalement de faire varier le rapport N_f/P_f en gardant $\sigma^\pm/\sigma^0$ constant tout en ne modifiant pas trop la densité d'état si l'on utilise des dopages très légers. Selon les prédictions de notre modèle (paragraphe 3.4), et comme [Liou Yang *et al.* 1989] et [Kocka *et al.* 1991] l'avaient déjà observé, l'adjonction volontaire d'impuretés (dopage) permet non seulement de varier les densités de porteurs libres à l'équilibre thermique (dans l'obscurité), mais aussi de varier N_f et P_f sous illumination (i.e. σ_{ph} et L_{amb}). Le désavantage de l'utilisation du dopage pour varier N_f/P_f est que ce dernier peut causer des modifications profondes de la densité d'états. On a montré en effet que la densité de liaisons pendantes augmente avec le taux de dopage (voir par exemple [Street, 1982], [Skumanich *et al.*, 1985]) et que l'énergie caractéristique des queues de bandes est aussi affectées (les états électroniques des dopants peuvent se trouver dans les queues de bandes). Ces effets ont été observés pour des taux de dopage de l'ordre du pourcent. Par contre, pour des taux de dopage très petits (de l'ordre du ppm), ces effets sur la densité d'états devraient être très faibles. Comme notre modèle le prédit, l'incorporation d'une densité d'atomes chargés à peu près égale à celle des liaisons pendantes ($N_{DB} = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) devrait nous permettre de remplir la condition particulière où les atomes dopants ionisés vont fortement influencer la manière dont la neutralité est établie dans le matériau et de ce fait vont fortement modifier le rapport N_f/P_f . En utilisant la densité atomique du Silicium cristallin ($N_{at} = 10^{22} \text{ atomes/cm}^3$), on voit qu'une densité de dopants de $10^{16} \text{ atomes/cm}^3$ correspond à 1ppm_{at} d'atomes dopants actifs. Ainsi, des dopages de l'ordre du ppm devraient être suffisants pour modifier fortement le rapport N_f/P_f sans pour autant trop influencer la distribution d'états ni la microstructure.

En pratique, pour doper les couches de a-Si:H, nous avons utilisé la technique du mélange de gaz. Cette technique est la plus couramment utilisée pour doper le a-Si:H (on peut aussi doper le a-Si:H par implantation ionique, mais cette dernière technique est moins fréquemment utilisée). Nous avons mélangé le gaz de dopage (Phosphine (PH₃) pour le dopage de type "n", Diborane (B₂H₆) pour le dopage type "p") avec de l'Hydrogène avant d'utiliser ce mélange avec du Silane pur comme

sources de gaz pour la déposition (c.f. Figure 5.6). En pratique, on contrôle chacun des flux des différents gaz arrivant dans la chambre de déposition. La concentration volumique du gaz considéré sera donnée par:

$$\text{dopage type p: } \frac{[\text{B}_2\text{H}_6]_{\text{vol}}}{[\text{SiH}_4]_{\text{vol}}} = \frac{F_{\text{B}_2\text{H}_6}}{F_{\text{SiH}_4} + F_{\text{H}_2}} \approx \frac{F_{\text{B}_2\text{H}_6}}{F_{\text{SiH}_4}} \quad (5.21)$$

$$\text{dopage type n: } \frac{[\text{PH}_3]_{\text{vol}}}{[\text{SiH}_4]_{\text{vol}}} = \frac{F_{\text{PH}_3}}{F_{\text{SiH}_4} + F_{\text{H}_2}} \approx \frac{F_{\text{PH}_3}}{F_{\text{SiH}_4}} \quad (5.22)$$

Comme nous désirons une densité de l'ordre de 1ppm_{at} d'atomes dopants actifs dans la couche, nous avons utilisé des dilutions de l'ordre du ppm_{vol} de PH_3 ou de B_2H_6 . Ces dilutions devraient nous permettre d'atteindre les taux de dopages qui nous intéressent si la concentration d'atomes dopants dans le film est égale à celle dans le mélange de gaz utilisé pour la déposition, et si tous les atomes dopants incorporés dans la couche sont actifs. Il faut noter que de si légers dopages peuvent aussi résulter de l'incorporation involontaire d'impuretés dans les couches (voir par exemple [Favre et al. 1991] ou [Beyer et al. 1983]).

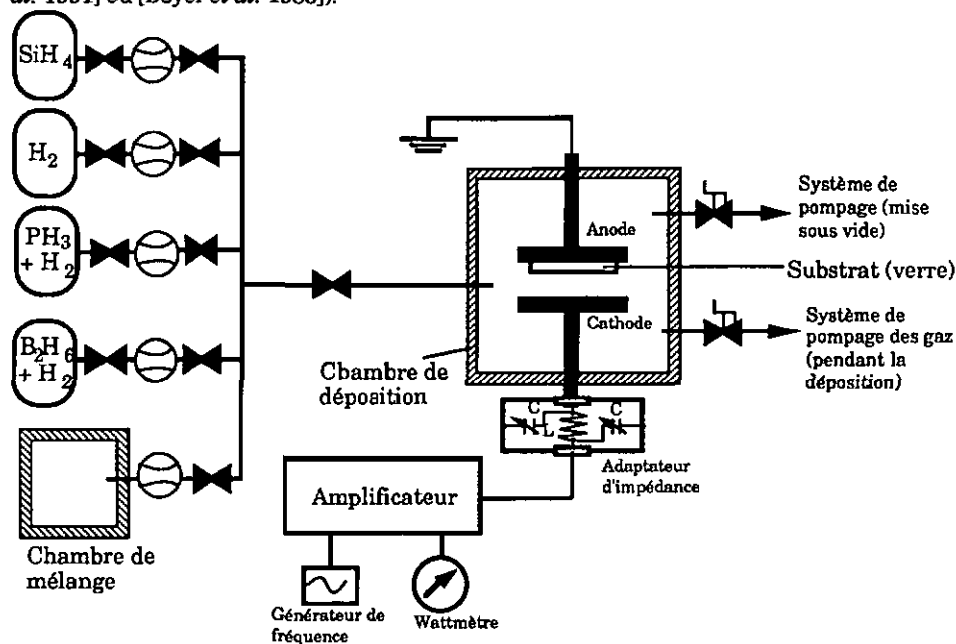


Figure 5.6: Schéma de principe du système de déposition des couches légèrement dopées. Les gaz dopants (déjà dilués dans de l'hydrogène dans les bouteilles) sont mélangés avec de l'hydrogène dans la chambre

de mélange. Puis ce mélange est utilisé avec du Silane pur pour la déposition de la couche.

Pratiquement, il est difficile d'assurer la reproductibilité de dilutions de l'ordre du ppm. En effet, suivant l'histoire de la chambre (quelle a été la succession des dépositions dans la chambre), pour un mélange de gaz nominal identique, la conductivité dans l'obscurité (qui est un indicateur de la densité de porteurs libres majoritaires dans l'obscurité) peut être différente (un ordre de grandeur). Ce problème n'est pas important pour notre étude, puisque nous voulons uniquement mesurer l'effet des atomes de dopants ionisés incorporés sur les propriétés du transport stationnaire sous illumination. Il peut devenir important si l'on veut utiliser des couches légèrement dopées pour la production en série de dispositifs.

La croissance du film lors de la déposition par plasma est un processus compliqué, et on ne sait pas a priori si la concentration d'atomes dopants en solution solide (c'est à dire $[B_2H_6]_{sol}/[SiH_4]_{sol}$ et $[PH_3]_{sol}/[SiH_4]_{sol}$) est égale à la concentration volumique d'atomes dopants dans le mélange de gaz utilisé pour la déposition: la fraction incorporée n'est pas toujours égale à 1. Des mesures de spectroscopie de masse d'ions secondaires (Secondary Ion Mass Spectroscopy) sont nécessaires pour évaluer la fraction incorporée. Pour se faire une idée, les valeurs publiées pour la fraction incorporée de Phosphore varient de 0.5 à 5.2 et pour la fraction incorporée de Bore, elles varient de 0.5 à 4.8 [Beyer *et al.*, 1984].

Dans les semiconducteurs amorphes, les atomes dopants en phase solide ne sont de loin pas tous ionisés (efficacité de dopage: fraction d'atomes de dopants incorporés dans la couche qui participent à l'effet de dopage). Lorsque tous les atomes dopants en phase solide sont ionisés, alors l'efficacité de dopage est égale à 1. La valeur de l'efficacité de dopage n'est pas mesurable directement. [Spear *et al.* 1976], [Beyer *et al.*, 1984] proposent de l'évaluer à partir de la mesure de la variation de la conductivité dans l'obscurité, et ils trouvent de cette manière des valeurs pour l'efficacité de dopage de 0.3 à 0.4. [Street, 1982] l'évalue en postulant que la densité de liaisons pendantes chargées (mesurée par des techniques de luminescence ou par PDS) est égale à la densité d'atomes dopants actifs. Il trouve ainsi que l'efficacité de dopage dépend du taux de dopage et vaut $6 \cdot 10^{-2}$ pour un dopage de 10 ppm PH_3 . L'évaluation de l'efficacité de dopage par l'une ou l'autre des deux méthodes nécessite un modèle pour l'effet dopant des atomes de Phosphore et de Bore incorporés dans le solide.

Dans le Silicium cristallin on comprend l'effet dopant du Phosphore et du Bore par la contrainte topologique à laquelle se trouve soumis l'atome dopant qui se substitue à un atome de Silicium dans le réseau. Par exemple, l'atome de P se trouve

contraint à se coordonner 4 fois; comme il possède 5 électrons de valence, et que son énergie de ionisation est faible ($\approx kT$), il sera incorporé sous la forme P_4^+ , l'électron restant participant alors à la conduction. Dans ce cas, l'efficacité de dopage des atomes dopants dépendra de leur énergie d'ionisation. Mott [Mott, 1967] avait prédit que dans un semiconducteur amorphe, comme on se libère de la contrainte topologique, l'efficacité dopage pour des atomes dopants substitutionnel devrait être très faible (voire pratiquement nulle). Par exemple, dans le a-Si:H, l'atome de phosphore ne subirait plus la contrainte de se coordonner 4 fois, et et n'aurait alors plus aucun effet dopant. Il se trouverait sous la forme (P_3^0), coordonné avec 3 voisins en gardant un doublet d'électrons non-liants. L'observation expérimentale d'un effet de dopage dans le a-Si:H a donc été une surprise. Une explication à l'effet du dopage dans le a-Si:H, qui est généralement reconnue, a été fournie par [Street, 1982]. Cette explication implique des réactions entre les atomes de Phosphore (ou de Bore) et les liaisons pendantes par lesquelles ceux-ci changent d'état de coordination et deviennent actifs ($P_3^0 \rightleftharpoons P_4^+ + D^-$). Dans le modèle de Street, la neutralité du matériau est maintenue par $p_{db}^- = p_{dop}^+$ (dopage de type "n") ou par $p_{db}^+ = p_{dop}^-$ (dopage de type "p").

Dans les paragraphes suivants, nous allons discuter des effets d'un léger dopage sur les paramètres du transport stationnaire hors équilibre tels qu'on peut les évaluer par les mesures de σ_{ph} et L_{amb} . Comme nous le verrons, le dopage permet de varier le rapport N_f/P_f , ce qui nous permettra de vérifier les prédictions de notre modèle. Les mesures de σ_{ph} et L_{amb} que nous allons présenter dans ce paragraphe ont été effectuées sur une couche non-dopée et neuf couches dopées avec des taux de dopage variables. Toutes ces couches ont été déposées dans un réacteur à décharge lumineuse à très haute fréquence (VHF). Le taux de dopage des couches de type "p" a été varié de 0.5 ppm à 10 ppm de Diborane. Afin d'essayer d'éviter la contamination, les couches ont été déposées dans l'ordre croissant du dopage. Pour la série de couches dopées à la Phosphine (PH_3), nous avons varié le taux de dopage de 0.1 à 1 ppm. Les couches dopées 0.1 ppm et 0.5 ppm ont été déposées successivement après une couche de nettoyage. Par la suite, nous avons encore déposé les couches 0.2 et 1ppm. Toutes les couches de cette série en dopage ont une épaisseur comprise entre 1.8 et 2.5 μm . Les résultats des mesures de la caractérisation des propriétés photoélectriques de ces couches (mesure de l'énergie d'activation de la conductivité dans l'obscurité, mesure des spectres d'absorption par les techniques de la déflexion photothermique (PDS) [Jackson *et al.*, 1982] et du photocourant constant (CPM) [Vanecek *et al.*, 1983]) sont données en annexe de ce chapitre. Nous avons utilisé la mesure du spectre d'absorption optique pour vérifier

si un dopage de quelques ppm affecte de façon observable la densité d'états. L'évaluation de la densité de liaisons pendantes à partir de la mesure du coefficient d'absorption optique par la méthode PDS ne montre pas de variations significatives (moins d'un facteur 2) en fonction du taux de dopage. Par contre, nous observons une grande variation du coefficient d'absorption optique mesuré par la méthode de CPM dans la gamme des énergies des photons correspondant à des transitions impliquant les liaisons pendantes. Un tel effet n'est pas forcément une indication de la modification de la densité d'états (variation de la densité de défauts), mais met plutôt en évidence la sensibilité de cette méthode de mesure à la position du niveau de Fermi. A partir des résultats de la mesure du spectre d'absorption optique par la technique PDS, nous tirons la conclusion qu'aux taux de dopage que nous avons utilisé dans cette série de couches, la densité d'états telle qu'on peut l'évaluer par cette technique n'est pas modifiée de manière substantielle.

Au paragraphe 5.2.3, nous allons donner les résultats des mesures des effets d'un léger dopage et de la dégradation sur les densités de porteurs libres telles qu'on peut les évaluer à partir des mesures de L_{amb} et de σ_{ph} . Nous verrons que les mesures de L_{amb} et de σ_{ph} fournissent l'outil adéquat pour obtenir des informations sur les densités de porteurs libres minoritaires et majoritaires, qui sont des paramètres clés pour la compréhension du a-Si:H. Finalement, nous allons présenter les valeurs observées pour les exposants des lois de puissances des dépendances de $L_{amb}^2(G_B)$, $\sigma_{ph}(G_B)$ et $b(G_B)$ dans les couches dopées recuites. Nous verrons qu'ils diffèrent selon le taux de dopage, et que les prédictions de notre modèle pour les différents régimes sont en bon accord avec les valeurs des exposants que nous avons mesurées.

5.2.1. Effets d'un léger dopage sur les valeurs de σ_{ph} et de L_{amb}

Les mesures dont nous présentons les résultats ci-après ont été effectuées sur des couches dopées avec différents taux de dopage. Toutes les couches ont été recuites (200 °C/1h).

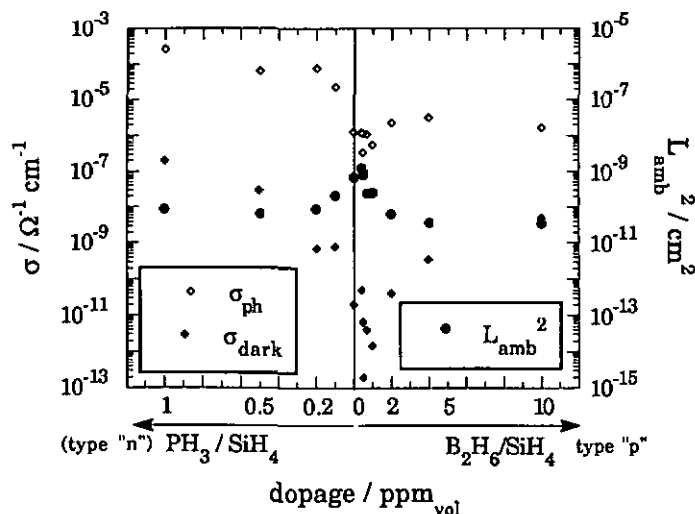


Figure 5.7: Dépendances mesurées pour σ_{dark} , σ_{ph} et L_{amb}^2 avec le dopage (valeurs mesurées pour les couches dopées recuites). Les valeurs de σ_{dark} seront utilisées pour évaluer l'énergie d'activation comme proposé par [Overhof et al., 1989], avec un préfacteur de $150 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. σ_{ph} et L_{amb}^2 ont été mesurées sous une illumination de 2 mW/cm^2 .

Les dépendances de σ_{ph} et σ_{dark} en fonction du taux de dopage sont représentées à la Figure 5.7. On remarque que bien que la photoconductivité (σ_{ph}) soit supérieure à la conductivité dans l'obscurité (σ_{dark}) de 3 à 5 ordres de grandeur, elle suit à peu près les mêmes variations avec la densité de dopants. Un effet similaire avait déjà été observé par [Beyer et al., 1983]. La contribution des porteurs libres minoritaires à la valeur de σ_{dark} et à celle de σ_{ph} peut être négligée (c'est une très bonne approximation pour σ_{ph} dans toutes les couches dopées n et dans les couches dopées p avec plus de 2ppm B_2H_6 , c.f. valeurs de b de la Figure 5.8). Dans ce cas on peut conclure de nos mesures que bien que la densité de porteurs libres majoritaires photogénérés est 10^3 à 10^5 fois plus élevée que celle des porteurs libres majoritaires à l'équilibre thermique, elle est encore gouvernée par les effets du dopage. Ce

comportement est particulier au dopage dans des couches amorphes. Notre modèle permet d'expliquer ce comportement par l'effet d'un léger dopage sur l'état de charge des centres de recombinaison (qui vont déterminer les densités de porteurs libres photogénérés) et sur le maintien de la neutralité du matériau.

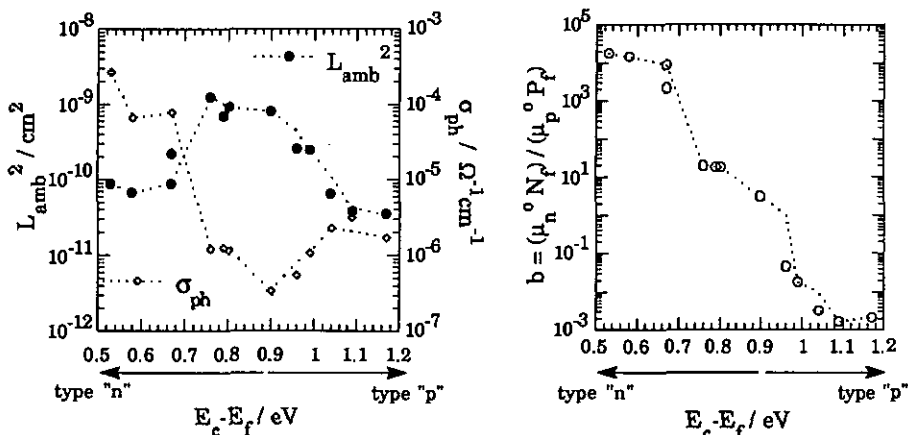


Figure 5.8: Valeurs de σ_{ph} , L_{amb}^2 et b mesurées sous une intensité lumineuse de 2 mW/cm^2 dans les couches dopées recuites, en fonction de la position du niveau de Fermi $E_c - E_f$ (valeur de l'énergie d'activation calculée à partir de la valeur de σ_{dark} et pour une largeur de bande "interdite" $E_c - E_v$ de 1.8 eV). Les traitillés ne sont qu'un support visuel.

On peut faire deux remarques principales sur les dépendances des valeurs de σ_{ph} , de L_{amb}^2 et de b en fonction de la position du niveau de Fermi, représentées à la Figure 5.8:

-1) Les dépendances de σ_{ph} et de L_{amb}^2 ne sont pas symétriques par rapport à $E_c - E_f \approx 0.9 \text{ eV}$ qui est la position du niveau de Fermi au milieu de la bande "interdite". C'est à dire que le dopage avec de la Phosphine (dopage type "n") affecte différemment les densités de porteurs libres photogénérés que le dopage avec du Diborane (dopage type "p"). Alors qu'un léger dopage "p" affecte d'une manière inversement proportionnelle les densités de porteurs libres, un léger dopage n affecte sensiblement la densité de porteurs libres majoritaire, sans pour autant que celle des porteurs libres minoritaires diminue en proportion inverse (c.f. Figures 5.8 et 5.9). Un effet similaire à celui que nous avons mesuré pour les couches de type "p" a été observé par [Liyon Yang et al. 1990] (mesures de L_{amb} et de σ_{ph}). Un comportement similaire à celui que nous avons observé pour les couches dopées "n"

a déjà été reporté par [Shen *et al.* 1990] (mesure de σ_{ph}). Par contre, [Kocka *et al.* 1991] (mesures de L_{amb} et de σ_{ph}) ont observé une diminution inversement proportionnelle des densités de porteurs libres dans le cas des couches dopées "p" et "n". La cause d'un effet du dopage inversement proportionnel sur les densités de porteurs libres photogénérés n'est pas élucidée.

- 2) L_{amb}^2 atteint une valeur maximale lorsque σ_{ph} atteint une valeur minimale. Le maximum de L_{amb}^2 et le minimum de σ_{ph} ont été observés dans la couche dopée avec 0.5 ppm B_2H_6 . Cette couche présente un caractère "intrinsèque": la valeur de son énergie d'activation vaut la moitié de l'énergie de la bande "interdite". Pour les couches dopées "p" avec un dopage supérieur à 0.5 ppm B_2H_6 , $E_c - E_f > 0.9$ et on a $P_f \gg N_f$, $b \ll 1$ (c.f. Figure 5.8) et pour les couches dopées "n", $E_c - E_f < 0.9$ et on a $N_f \gg P_f$, $b \gg 1$ (c.f. Figure 5.8). Ainsi, le point particulier du maximum de L_{amb}^2 et du minimum de σ_{ph} correspond à la transition d'un type de porteur majoritaire à l'autre, c'est à dire à la transition $b \ll 1$ à $b \gg 1$ (c.f. Figures 5.8 et 5.9).

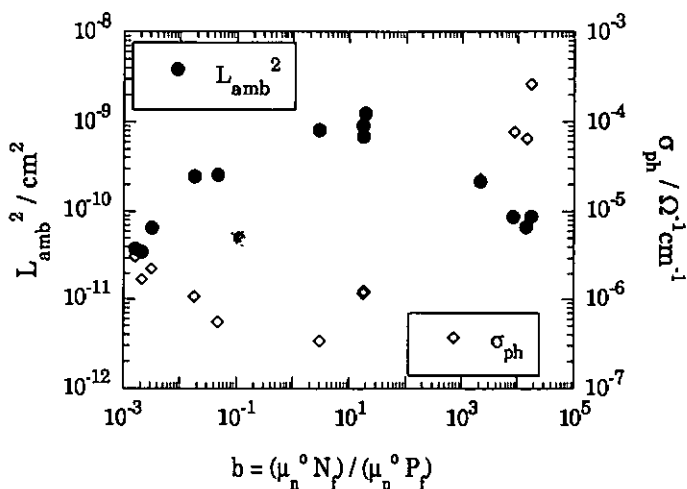


Figure 5.9: Dépendances de L_{amb}^2 et de σ_{ph} en fonction de b pour la série des couches légèrement dopées dans l'état recuit. Ce graphique est une autre représentation des résultats des mesures donnés à la Figure 5.8.

D'après notre Eq.(2.64), le maximum de L_{amb}^2 est atteint lorsque la densité de porteur libres minoritaires est "maximale". Dans le cas où par le dopage on ne modifie pas N_{DB} , cette condition est atteinte lorsque $N_f \approx P_f$ (c.f. Figure 5.9). Lorsque $N_f \approx P_f$, notre modèle prédit que la valeur de L_{amb}^2 est proportionnelle au produit:

$$L_{amb}^2 \propto \frac{\mu_p^0 \mu_n^0}{\mu_n^0 + \mu_p^0} \frac{\tau_p^0 \tau_n^0}{\tau_n^0 + \tau_p^0} \quad (5.23)$$

et celle de σ_{ph} est proportionnelle au produit: *

$$\sigma_{ph} \propto (\mu_p^0 + \mu_n^0) \frac{\tau_p^0 \tau_n^0}{\tau_n^0 + \tau_p^0} \quad (5.24)$$

Nous pouvons donc prédire par notre modèle que L_{amb}^2 atteindra une valeur maximale lorsque les temps de capture sur les liaisons pendantes neutres ($\tau^0 = 1/(v_{th} \sigma^0 N_{DB})$) sont grands, c'est à dire lorsque N_{DB} est petit. Ainsi, notre modèle permet d'interpréter le maximum observé dans la valeur de L_{amb} parce qu'avec les taux de dopage que nous avons utilisés, N_f et P_f varient sans que N_{DB} augmente (rappelons que nous avons observé par des mesures de PDS qu'aux taux de dopage que nous avons utilisés, N_{DB} ne varie pas avec le dopage). De la même manière, le minimum de σ_{ph} est atteint lorsque la densité de porteurs libres majoritaires est "minimale", c'est à dire aussi lorsque $N_f = P_f$. Dans notre modèle, on peut calculer la valeur de b au maximum de L_{amb}^2 . On pose que la dérivée de L_{amb}^2 par rapport à N_f/P_f est nulle (les mobilités de bandes μ_n^0 et μ_p^0 étant considérées constantes) dans l'expression pour $L_{amb}^2(N_f/P_f)$ donnée par l'Eq. (2.56):

$$L_{amb}^2 = \frac{kT}{e} \frac{\mu_n^0 \mu_p^0}{\mu_n^0/P_f + \mu_p^0/N_f} \frac{v_p + v_n}{G_B} \quad (2.56)$$

où v_p est l'exposant de la dépendance en loi de puissance de $P_f(G_B)$ et v_n est l'exposant de la loi de puissance de $N_f(G_B)$.

En remplaçant G_B par R_{DB} (dans l'état stationnaire $G_B = R_{DB}$) et en utilisant l'expression pour R_{DB} valable lorsque $N_f = P_f$: $R_{DB} = (N_f/\tau_n^0) + (P_f/\tau_p^0)$, on trouve finalement que lorsque N_{DB} est constant L_{amb} atteint une valeur maximale en b_{pic} :

$$b_{pic} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\mu_n^0 \tau_n^0}{\mu_p^0 \tau_p^0}} \frac{\sqrt{v_n/v_p + 1}}{v_n/v_p} \quad (5.25)$$

On peut comparer cette expression à celle de b_{min} (Eq. 5.2) pour se convaincre que les mesures de b_{pic} et b_{min} permettent d'estimer les valeurs du rapport des mobilités de bande en fonction des valeurs des sections efficaces de capture. On peut rappeler que b_{min} est atteint expérimentalement en dégradant les couches non-dopées c'est à dire lorsque N_{DB} est très grand, alors que b_{pic} est atteint par un léger dopage ne modifiant pas N_{DB} . Ce sont les deux manières expérimentales d'atteindre le régime où la neutralité est gouvernée principalement par les charges localisées dans les liaisons pendantes.

En utilisant l'Eq.(5.25), on peut estimer la valeur du rapport μ_n^0/μ_p^0 à partir de l'observation expérimentale du pic de $L_{amb}(b)$. Dans la mesure où $\mu_n^0 N_f > \mu_p^0 P_f$ (ou $\mu_p^0 P_f > \mu_n^0 N_f$), on peut approcher v_n par γ et v_p par $1+\lambda$ (c.f. paragraphe 2.3). Comme

nous allons le voir plus loin, $\mu_n^0 > \mu_p^0$, et bien que $N_f \approx P_f$ dans la couche particulière que nous allons considérer, l'approximation ci-dessus n'est pas mauvaise. En utilisant les valeurs mesurées pour γ ($\gamma=0.9$), λ ($\lambda=-0.25$) et b ($b=4 \pm 2$) sur la couche où la valeur maximale de L_{amb}^2 a été mesurée, on trouve que $4.6 = \sqrt{(\mu_n^0 \tau_n^0) / (\mu_p^0 \tau_p^0)}$. D'ici, on peut directement déduire que $\mu_n^0 \tau_n^0 / \mu_p^0 \tau_p^0 = 21$. Cette valeur dépend surtout de l'erreur de mesure de b_{min} (b_{min} apparaît élevé au carré) et du choix des valeurs pour v_n et v_p . Si nous utilisons les valeurs $v_n=1$ et $v_p=1$ prédites par notre modèle dans le cas où $N_f \approx P_f$ (régime "dégradé", c.f. paragraphe 3.3.2), nous aurions que $\mu_n^0 \tau_n^0 / \mu_p^0 \tau_p^0 = (b_{pic})^2 = 16$. La valeur de $\mu_n^0 \tau_n^0 / \mu_p^0 \tau_p^0$ est importante car ce sont ces produits $\mu \tau$ là qui interviennent dans la description du rendement de collection des cellules solaires en a-Si:H. L'observation d'un rapport très différent de 1 signifie alors qu'on peut définir le type du porteur limitant la collection (c.f. chapitre 6).

Nous pourrions estimer la valeur du rapport μ_n^0 / μ_p^0 dans nos couches en connaissant la valeur de τ_n^0 / τ_p^0 . On peut parcourir un ensemble de valeurs de τ_n^0 / τ_p^0 qui semblent raisonnables. La valeur couramment admise est $\tau_n^0 / \tau_p^0 = 1$. Dans ce cas, nous trouvons que $\mu_n^0 / \mu_p^0 \approx 20 \pm 15$. C'est une valeur comparable à la valeur $\mu_n^0 / \mu_p^0 = 10$ qui est généralement admise dans les simulations numériques (voir par exemple [Kocka *et al.*, 1991]). Si l'on admet une autre valeur pour le rapport τ_n^0 / τ_p^0 , par exemple $\tau_n^0 / \tau_p^0 = 0.5$ on trouve que $\mu_n^0 / \mu_p^0 \approx 40$.

Un facteur 2 entre τ_n^0 et τ_p^0 étant déjà élevé, on voit qu'on peut raisonnablement estimer $\mu_n^0 / \mu_p^0 \approx 20$ à partir de notre modèle et de nos mesures.

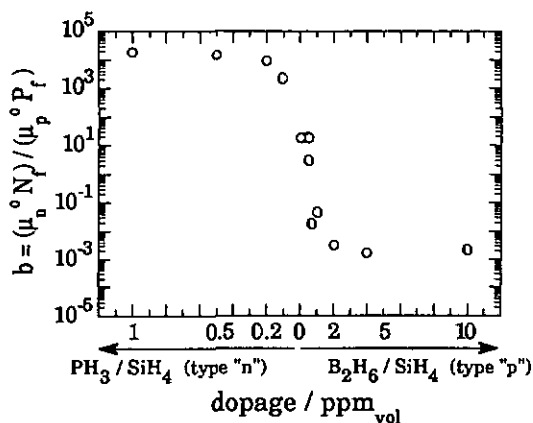


Figure 5.10: Variation de b en fonction du dopage.

Finalement, on peut remarquer que la mesure de la variation de b ($\propto N_f/P_f$) avec le dopage (c.f. Figure 5.8 , 5.9 et 5.10) montre qu'une adjonction d'une très faible

densité d'impuretés permet de varier sur une grande gamme le rapport des densités de porteurs libres photogénérés. La variation de b est la plus grande pour les dopages faisant bouger le niveau de Fermi de ± 0.2 eV, c'est à dire pour les dopages inférieurs à 2 ppm de B_2H_6 et inférieurs à 0.2 ppm de PH_3 (c.f Figure 5.8 et Figure 5.10 ci-dessous). Dans les couches non-dopées recuites, la valeur typique de $(E_c - E_f)$ se situe autour de 0.75 eV. On peut remarquer sur la Figure 5.8 que la valeur de b varie fortement dans ce domaine de $(E_c - E_f)$.

Ainsi, on peut aussi s'attendre à ce que l'incorporation involontaire d'impuretés ait un effet important sur les densités de porteurs libres photogénérés (ce qui avait déjà été remarqué par [Beyer *et al.* 1983] par des mesures de la photoconductivité).

Pour les couches dopées "n", lorsque $N_p \gg P_f$, on peut calculer les valeurs des produits $\mu_p^o \tau_p^R$ et $\mu_n^o \tau_n^R$ à partir des mesures de L_{amb}^2 et de σ_{ph} en utilisant les relations:

$$L_{amb}^2 = \frac{kT}{e} \mu_p^o \tau_p^R (v_n + v_p) \quad (5.26)$$

$$\sigma_{ph} = e G_B \mu_n^o \tau_n^R \quad (5.27)$$

où $v_n = \gamma$ et $v_p = 1 + \lambda$

Pour les couches dopées "p", lorsque $P_f \gg N_f$, on peut calculer les valeurs des produits $\mu_p^o \tau_p^R$ et $\mu_n^o \tau_n^R$ en utilisant les relations:

$$L_{amb}^2 = \frac{kT}{e} \mu_n^o \tau_n^R (v_n + v_p) \quad (5.28)$$

$$\sigma_{ph} = e G_B \mu_p^o \tau_p^R \quad (5.29)$$

où $v_p = \gamma$ et $v_n = 1 + \lambda$.

Nous avons évalué les valeurs des produits $\mu_p^o \tau_p^R$ et $\mu_n^o \tau_n^R$ dans notre série de couches légèrement dopées dans l'état recuit en utilisant les Eqs. (5.26) à (5.27). La dépendance de $\mu_p^o \tau_p^R$ en fonction de $\mu_n^o \tau_n^R$ est représentée à la Figure 5.11. Il est intéressant de noter que la dépendance de $\mu_p^d \tau_p^d$ en fonction de $\mu_n^d \tau_n^d$ mesurée en utilisant la technique du temps de vol (c.f. [Spear *et al.* 1984] et [Street *et al.* 1983]) est tout à fait différente de celle que nous observons sur la Figure 5.11. Nous n'allons pas aborder plus loin la comparaison des valeurs des produits $\mu \tau$ des trous et des électrons obtenues par des techniques de mesures stationnaires et transitoires.

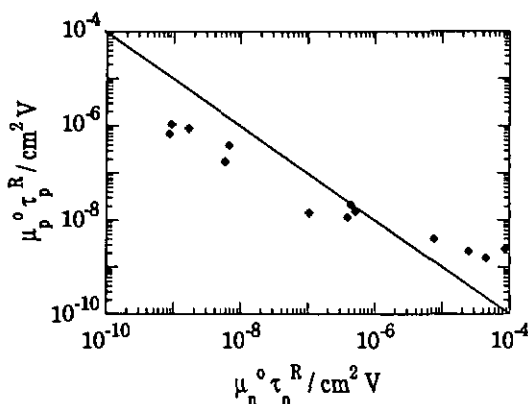


Figure 5.11: Variation du produit $\mu_p^0 \tau_p^R$ en fonction de $\mu_n^0 \tau_n^R$ pour la série des couches légèrement dopées dans l'état recuit. Lorsque $\mu_p^0 \tau_p^R$ est inversement proportionnel à $\mu_n^0 \tau_n^R$ (couches légèrement dopées "p"), les points sont alignés sur une droite de pente -1, parallèle à la droite dessinée.

En résumé, les Figures 5.8 à 5.11 montrent que la combinaison des mesures de σ_{ph} et de L_{amb} est un outil très efficace pour étudier les effets d'un léger dopage sur les densités de porteurs libres sous illumination stationnaire.

5.2.2. Effets de la dégradation de couches légèrement dopées sur les densités de porteurs libres photogénérés.

Dans le cas des couches non-dopées, les mesures de cinétiques de dégradation étaient le moyen idéal pour faire varier N_{DB} sans modifier les autres paramètres de la densité d'états. En général, la mesure de la dépendance de $N_{DB}(t)$ est nécessaire si l'on veut utiliser les mesures de cinétiques de dégradation pour évaluer explicitement les dépendances de L_{amb} et de σ_{ph} en fonction de N_{DB} . Dans le cas des couches non-dopées, nous nous sommes contentés d'observer comment L_{amb}^2 et σ_{ph} sont affectés par l'augmentation de N_{DB} , étant donné que de nombreuses publications (et des travaux menés par ailleurs dans le groupe) qui montrent que cette dernière est la cause de la dégradation dans ces couches.

Il a été observé que l'augmentation de N_{DB} s'accompagne en général d'une variation de la position du niveau de Fermi. Pour démontrer que l'effet de la dégradation dans les couches dopées n'est pas uniquement dû à un mouvement du

niveau de Fermi, mais qu'il est accompagné par la création de nouveaux centres de recombinaison, [Skumanich *et al.*, 1985] ont montré par des mesures PDS sur des couches dopées de 1ppm_{vol} à 10^{-2} vol de type "p" (Bore) et "n" (Phosphore), que plus la dopage est élevé, plus la densité de défauts initiale est élevée, et plus la densité de défauts (ΔN_{DB}) due à la dégradation (pendant une illumination de durée fixe) est grande. Cette observation excluait donc l'interprétation de la dégradation uniquement à partir d'une variation du niveau de Fermi. Mais les résultats de ces mesures ne permettent pas de distinguer si les effets de variation du niveau de Fermi se manifestent différemment au cours du temps de dégradation de ceux de la variation de N_{DB} .

A notre connaissance, il n'existe malheureusement pas d'études publiées sur la dépendance N_{DB} et de la position du niveau de Fermi au cours du temps de dégradation dans les couches légèrement dopées. Nous ne pourrions donc pas utiliser les mesures de σ_{ph} et de L_{amb} au cours du temps de dégradation pour confirmer les dépendances de N_{DB} que notre modèle prédit. Remarquons ici que la mesure de la dépendance de $N_{\text{DB}}(t)$ dans les couches légèrement dopées par des mesures du coefficient d'absorption optique (techniques de PDS ou de CPM) pose quelques problèmes. En effet, comme [Wyrech *et al* 1991] l'ont récemment discuté, l'évaluation de N_{DB} dans les couches non-dégradées et au début de la dégradation n'est pas évidente. L'évaluation de N_{DB} par la technique de mesure CPM souffre des effets du niveau de Fermi sur la mesure. Ces effets seront particulièrement marqués dans les couches légèrement dopées (c.f. annexe de ce chapitre). L'évaluation de N_{DB} par la technique de mesure PDS souffre des effets de la contribution des défauts de surface. Une étude plus détaillée de l'importance de ces effets serait nécessaire pour pouvoir déterminer quelle méthode choisir afin de mesurer la dépendance de $N_{\text{DB}}(t)$ dans les couches légèrement dopées.

Malgré notre ignorance des effets de la dégradation sur la densité de défauts et sur la position du niveau de Fermi dans nos couches légèrement dopées, nous avons mesuré les cinétiques de dégradation sur toutes les couches de notre série. Nous verrons que même si ces mesures ne permettent pas de vérifier notre modèle de la recombinaison, elles permettent de dégager des tendances générales de l'effet de la dégradation et du dopage sur le rapport $N_{\text{f}}/P_{\text{f}}$. Nous allons nous limiter ici à la discussion qualitative que l'on peut tirer de nos mesures. Nous allons d'abord présenter les résultats de nos mesures dans les couches non-dopée et dopée avec $0.5\text{ ppm B}_2\text{H}_6$ (couche "intrinsèque"). Puis nous allons présenter les résultats des mesures dans les autres couches légèrement dopées.

5.2.2.a Mesures des cinétiques de dégradation dans la couche non-dopée et dans la couche "intrinsèque".

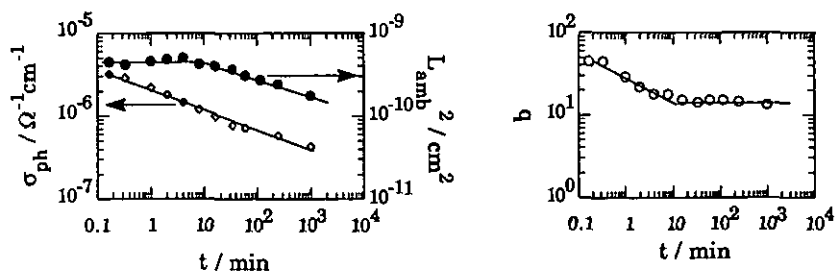


Figure 5.12 : Mesure de la cinétique de dégradation de la couche non-dopée. $P_{deg}=180 \text{ mWcm}^{-2}$, $P_{mes}=4 \text{ mWcm}^{-2}$. $\sigma_{ph} \propto t^{-0.24}$. Elle montre un comportement similaire à celui représenté dans la Figure 5.1.

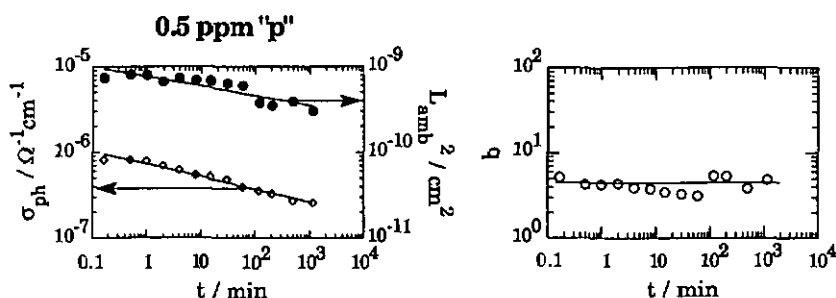


Figure 5.13: Mesure de la cinétique de dégradation de la couche dopée 0.5ppm type "p". Puissance lumineuse pour la dégradation: $P_{deg}=170 \text{ mW/cm}^2$, mesure à 4 mW/cm^2 . $\sigma_{ph} \propto t^{-0.15}$ et $L_{amb}^2 \propto t^{-0.11}$ $b = \text{const}(t)$.

Nous avons observé que la couche dopée 0.5 ppm type p montrant un caractère "intrinsèque" ($E_{act}=E_g/2$, $b=4$, $N_F=P_F$) (c.f Figure 5.13) se dégrade moins vite que la couche non-dopée (c.f. Figure 5.12) et que les couches légèrement dopées (c.f. Figures 5.14 et 5.15). Ce phénomène a déjà été observé dans des couches compensées (c'est à dire dopées avec les deux types de dopants) par [Stutzmann *et al.*, 1987] et [Skumanich *et al.*, 1985]. Nous observons une diminutions très légère de L_{amb} et de σ_{ph} , alors que b reste constant. Les prédictions de notre modèle pour le cas $N_F=P_F$ sont $L_{amb}^2 \propto 1/N_{DB}$ et $\sigma_{ph} \propto 1/N_{DB}$. Ainsi, d'après notre modèle, les faibles variations de $\sigma_{ph}(t)$ et de $L_{amb}^2(t)$ seraient dues à la faible variation de $N_{DB}(t)$ au cours de

l'exposition lumineuse. Cette spéculation devrait être vérifiée par des mesures directes de $N_{DB}(t)$. Mais elle serait grosso-modo en accord avec les mesures de [Stutzmann *et al.*, 1987], qui ont montré que N_{DB} ne varie pas au cours de la dégradation dans les couches compensées (dopées avec les deux types de dopants).

5.2.2.b Mesures des cinétiques de dégradation dans les couches légèrement dopées.

Les résultats des mesures de cinétiques de dégradation des couches légèrement dopées 1ppm à 10 ppm B_2H_6 et 0.1 ppm à 1 ppm PH_3 sont donnés dans les deux pages suivantes. Toutes ces mesures ont été effectuées dans des conditions identiques, c'est à dire que les couches ont été dégradées avec le faisceau laser utilisé pour la mesure de SSPG ($\lambda=647$ nm), avec une puissance lumineuse de dégradation $P_{deg} = 170 \text{ mWcm}^{-2}$, alors que les mesures de σ_{ph} et de L_{amb}^2 ont été effectuées sous une illumination de 4 mWcm^{-2} .

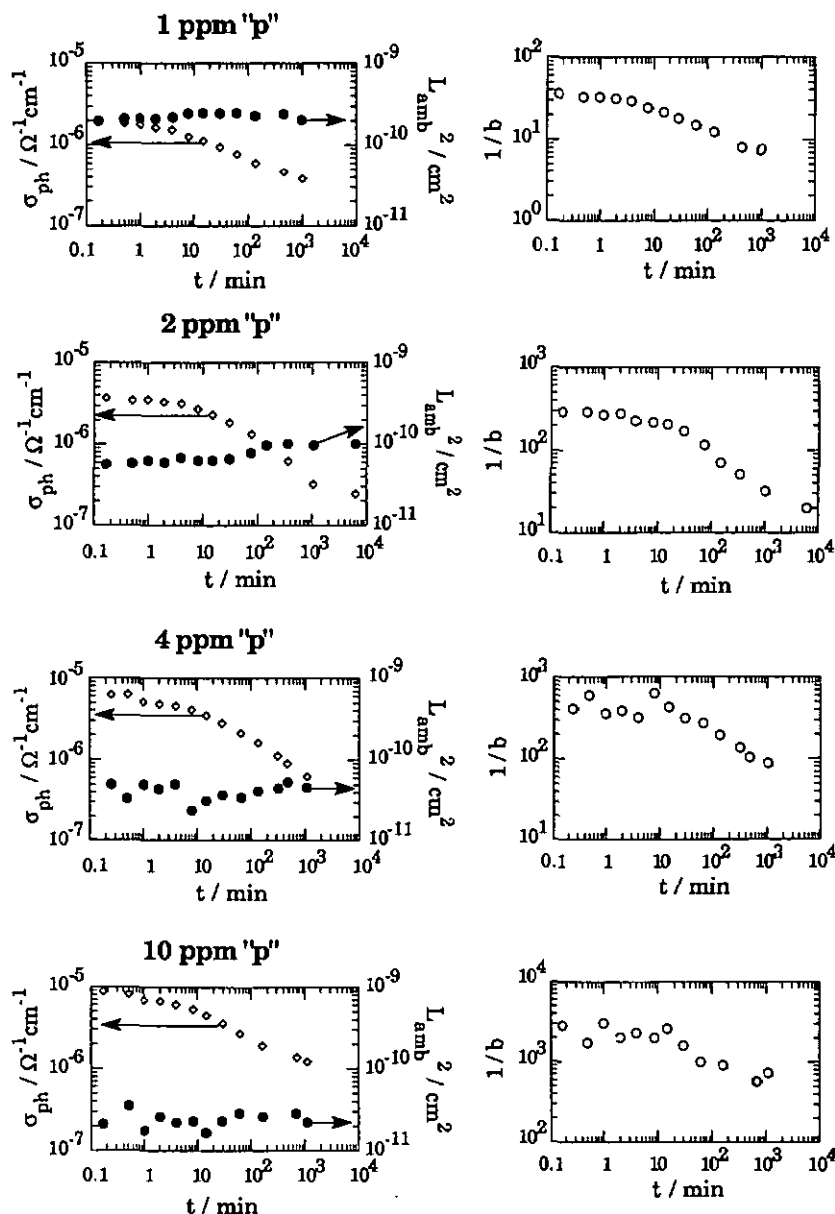


Figure 5.14: Mesure des cinétiques de dégradation des couches dopées p (1ppm à 10 ppm). Remarquez que nous avons représenté $1/b$ à la place de b .

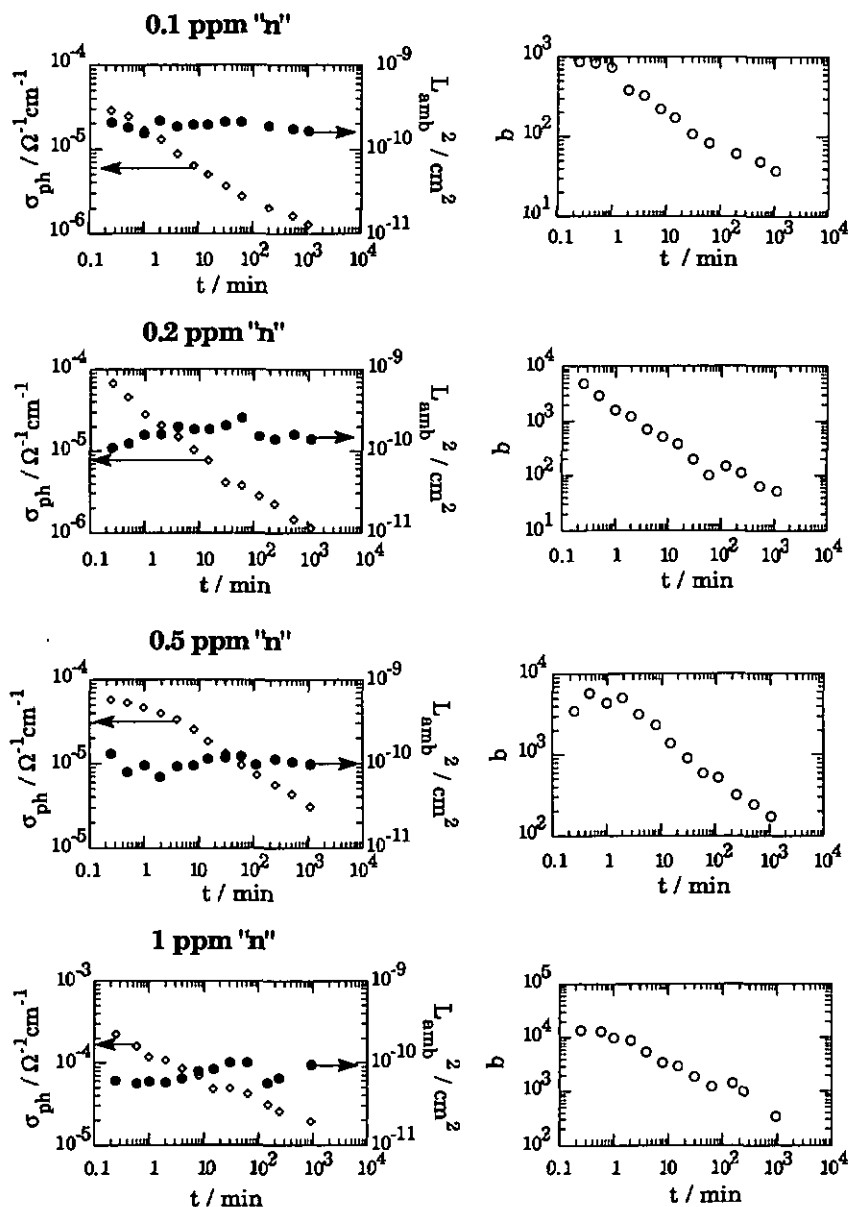


Figure 5.15: Mesures des cinétiques de dégradation des couches légèrement dopées n.

Dans les couches dopées "p", on peut observer que ni σ_{ph} ni L_{amb} ne varient au tout début de la dégradation. Mais dans les grandes lignes (c.f Figure 5.14 et 5.15), on peut dire que dans toutes les couches dopées "p" et dans toutes les couches dopées "n" on observe que L_{amb}^2 reste constante et que σ_{ph} diminue. On déduit de l'invariance de L_{amb}^2 que la densité de porteurs libres minoritaires ne varie pas au cours de la dégradation. De la même manière, on déduit de l'observation de la diminution de σ_{ph} que la densité de porteurs libres majoritaires quant à elle diminue au cours de la dégradation.

Pour interpréter ces observations dans le cadre de notre modèle, la question est de savoir dans quelle gamme de N_f/P_f comparé à $\sigma^\pm/\sigma^0$ les couches dopées se trouvent. Dans les cas où $N_f/P_f \gg \sigma^\pm/\sigma^0 \gg 1$ (cas des couches dopées "n") et lorsque $P_f/N_f \gg \sigma^\pm/\sigma^0 \gg 1$ (cas des couches dopées "p"), notre modèle prédit une diminution de L_{amb}^2 , de σ_{ph} et de b lorsque N_{DB} augmente. Le seul régime où notre modèle prédit une invariance de L_{amb}^2 lorsque N_{DB} augmente est le régime mixte, qui apparaît lorsque la condition $1 \ll N_f/P_f \ll \sigma^\pm/\sigma^0$ est remplie.

Nous pouvons commencer par utiliser l'hypothèse que N_{DB} augmente dès le début de la dégradation dans les couches légèrement dopées. Nous allons utiliser l'observation que L_{amb}^2 ne varie pas au cours de la dégradation et faire l'hypothèse qu'avec les dopages que nous avons utilisés, le rapport N_f/P_f est tel que les conditions d'existence du régime mixte sont remplies. Si tel est le cas, nous pouvons estimer la borne inférieure de la valeur de $\sigma^\pm/\sigma^0$. Nous allons considérer les couches pour lesquelles nous observons que L_{amb}^2 ne varie pas au cours du temps de dégradation et dans lesquelles la condition $N_f/P_f \ll \sigma^\pm/\sigma^0$ sera la plus difficile à remplir. Ce sont les couches où nous avons mesuré les valeurs les plus élevées de b . Ces valeurs sont de l'ordre de 10^4 . En utilisant la valeur $\mu_n^0/\mu_p^0 = 20$, on trouve que dans ces couches, le rapport N_f/P_f vaut 500. Pour que la condition du régime mixte soit remplie ($N_f/P_f \ll \sigma^\pm/\sigma^0$), on voit que le rapport des sections efficaces devrait être tel que $\sigma^\pm/\sigma^0 > 5000$. Cette valeur semble déraisonnable: elle est très élevée!

Nous verrons au paragraphe suivant que les mesures des exposants des lois de puissance des dépendances de $L_{amb}^2(G_B)$ et de $\sigma_{ph}(G_B)$ permettent de situer les couches recuites dopées "n" (état initial de la mesure de la cinétique de dégradation) dans la gamme de notre modèle où la condition $N_f/P_f \gg \sigma^\pm/\sigma^0$ est remplie (régime "dopé n"), et les couches recuites dopées "p" dans la gamme de notre modèle où la condition $N_f/P_f \ll \sigma^\pm/\sigma^0$ est remplie (régime "dopé p"). Notre modèle prédit que, dans ces deux régimes, L_{amb} et σ_{ph} diminuent toutes deux avec l'augmentation de N_{DB} . Si l'on considère que N_{DB} augmente au cours du temps dans les couches légèrement dopées, on voit qu'on ne peut pas expliquer les mesures de cinétiques de dégradation dans les couches légèrement dopées en utilisant notre modèle du

régime "dopé". Dans le régime "dopé n", le temps de recombinaison des porteurs libres minoritaires (τ_p^R) est donné par: $\tau_p^R = \tau_p^+ \propto 1/N_{DB}$. Dans le régime "dopé p", le temps de recombinaison des porteurs libres minoritaires (τ_n^R) est donné par $\tau_n^R = \tau_n^+ \propto 1/N_{DB}$. Pour les couches où le régime "dopé" existe à l'état initial, nous ne pourrions expliquer l'indépendance de L_{amb} dans le cadre de notre modèle qu'en faisant l'hypothèse qu'au moins au début de la dégradation N_{DB} ne varie pas avec le temps d'illumination. Dans ce cas, la diminution de σ_{ph} observée ne serait due qu'à une variation du niveau de Fermi, c'est à dire à un effet de la dégradation sur l'efficacité de dopage. Après ces spéculations, rappelons que des mesures supplémentaires sont nécessaires pour séparer les effets du mouvement du niveau de Fermi et ceux de la variation de N_{DB} au cours de la dégradation dans les couches légèrement dopées.

Nous avons résumé les résultats de toutes nos mesures de cinétiques de dégradation dans les couches légèrement dopées à la Figure 5.16:

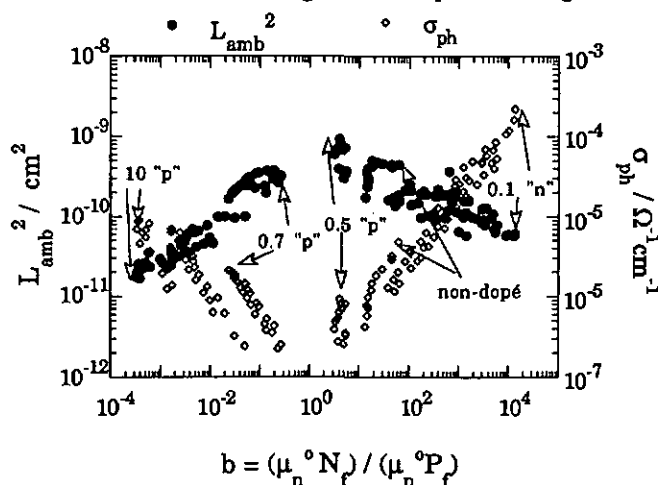


Figure 5.16 : Superposition de toutes les mesures de cinétique de dégradation sur la série des couches légèrement dopées (Figures 5.12 à 5.15). Le dopage fixe la valeur initiale de b , de σ_{ph} et de L_{amb}^2 (indiqués par des flèches lorsqu'elles sont discernables). En général, la dégradation cause une diminution de b . Cet effet nous permet de parcourir l'axe b .

On peut remarquer que l'allure générale de la Figure 5.16 est semblable à celle de la Figure 5.9 parce que σ_{ph} diminue lorsque $b \rightarrow 1$ et parce que L_{amb}^2 ne varie pas beaucoup au cours de la dégradation.

Nous allons discuter qualitativement le comportement de L_{amb}^2 et de σ_{ph} dans trois intervalles de b , soient: $1 < b < 20$, $b \geq 20$ et $b \leq 1$.

- 1) Dans l'intervalle $1 < b < 20$, la valeur maximum de L_{amb}^2 a été mesurée dans la couche montrant un caractère "intrinsèque" (dopée 0.5 ppm B_2H_6 recuite, $b=4$) et la valeur minimale de L_{amb}^2 a été atteinte en dégradant la couche non-dopée; dans le cadre de notre modèle, lorsque $N_f/P_f=1$, la valeur de L_{amb}^2 varie en $1/N_{DB}$ (c.f. Eq.5.23): dans la couche légèrement dopée recuite, N_{DB} est basse et L_{amb}^2 est maximale. Dans la couche non-dopée dégradée, la valeur de L_{amb}^2 est basse car N_{DB} est grand à cause de la dégradation. Notre modèle permet de calculer les valeurs de b_{pic} (Eq. 5.25) et b_{min} (Eq. 5.2) et montre qu'elles ne dépendent que des sections efficaces de capture des liaisons pendantes et du rapport des mobilités. Le fait que l'on observe $b_{min}=18$ et $b_{pic}=4$, c'est à dire aux environs de 10 indique que les sections efficaces de captures des électrons ne sont pas très différentes de celles des trous $\sigma_n^0/\sigma_n^+ = \sigma_p^0/\sigma_p^-$.

- 2) et 3): Lorsque la valeur de b est comprise dans les intervalles $b \geq 20$ et $b \leq 1$, l'effet de la dégradation se manifeste par une diminution de b , à partir de la valeur initiale de b qui a été déterminée par le dopage. Ainsi, dans la Figure 5.16, l'effet de la dégradation permet de se promener dans la direction $b \rightarrow 1$ le long de l'axe des b .

Nous avons encore utilisé les mesures de L_{amb} et de σ_{ph} pour en tirer les valeurs des produits $\mu_p^0 \tau_p^R$ et $\mu_n^0 \tau_n^R$. La superposition de toutes les valeurs mesurées au cours des cinétiques de dégradation est donnée à la Figure 5.17.

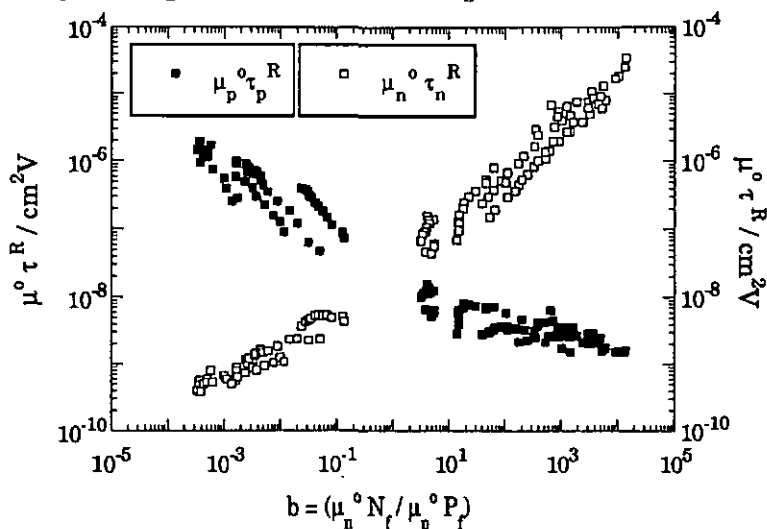


Figure 5.17: Superposition de toutes les mesures de cinétique de dégradation sur la série des couches légèrement dopées. C'est la même

Figure que 5.16, mais où on a calculé les valeurs des produits $\mu_p^0 \tau_p^R$ et $\mu_n^0 \tau_n^R$ à partir des valeurs mesurées pour σ_{ph} et L_{amb}^2 en utilisant les équations 5.26 à 5.29.

On peut remarquer que pour les couches dopées "p", les produits $\mu_p^0 \tau_p^R$ et $\mu_n^0 \tau_n^R$ varient en proportion inverse. Ce n'est pas le cas pour les couches dopées "n", pour lesquelles la variation de $\mu_n^0 \tau_n^R$ est plus grande que celle de $1/(\mu_p^0 \tau_p^R)$.

5.2.1. Dépendances de σ_{ph} , de L_{amb} et de b en fonction de G_B dans les couches légèrement dopées recuites.

Nous allons donner les valeurs mesurées des exposants des lois de puissance des dépendances de $L_{amb}^2(G_B)$, $\sigma_{ph}(G_B)$ et $b(G_B)$ que nous avons observés dans chacun de nos échantillons recuits (non-dégradés) de la série dopée. Nous avons représenté dans les Figures 5.18 et 5.19 les valeurs des exposants des lois de puissance de $L_{amb}^2(G_B)$, $\sigma_{ph}(G_B)$ et $b(G_B)$ en fonction de la position du niveau de Fermi ($E_c - E_f$, c.f. Figure 5.8) et de b (valeur mesurée à une intensité lumineuse de 2 mWcm⁻²).

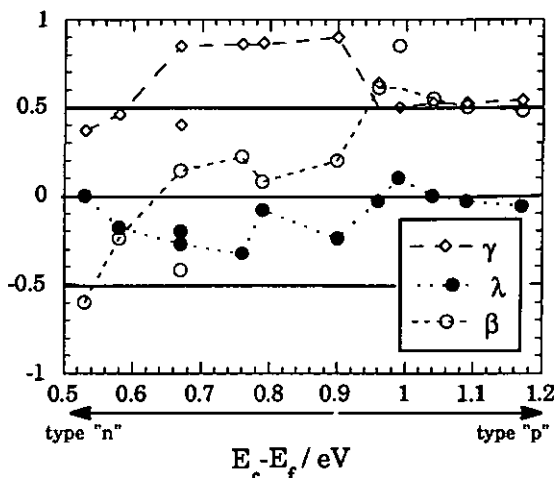


Figure 5.18: Valeurs mesurées pour les exposants des lois de puissance des couches légèrement dopées recuites en fonction de la position du niveau de Fermi ($E_c - E_f$). ($\sigma_{ph} \propto G_B^\gamma$, $L_{amb}^2 \propto G_B^\lambda$, $b \propto G_B^\beta$). Les traitillés ne sont qu'un support visuel.

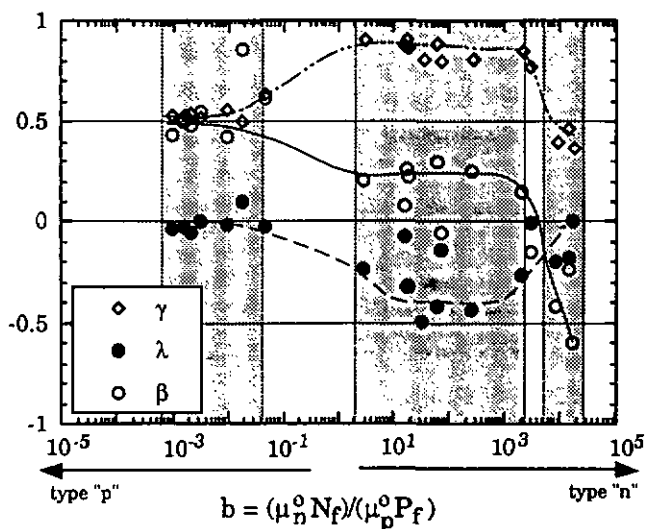


Figure 5.19: Valeurs mesurées pour les exposants des lois de puissance des couches légèrement dopées recuites en fonction de b . $\sigma_{ph} \propto G_B^\gamma$, $L_{amb}^2 \propto G_B^\lambda$, $b \propto G_B^\beta$. On remarque que les valeurs de γ , λ et β peuvent être regroupées en trois groupes que l'on observe suivant la valeur de b . Les traitillés ne sont qu'un support visuel.

Sur les Figures 5.18 et 5.19, nous pouvons remarquer trois ensembles de valeurs pour les exposants, soient

1) pour le premier ensemble: $\gamma \approx 0.5$, $\lambda \approx 0$ et $\beta \approx 0.5$. Il a été observé dans les couches dopées "p" (de 1ppm à 10 ppm). Ces valeurs correspondent à celles que Liyou Yang et al. [1990] ont publiées.

2) le deuxième ensemble de valeurs, soient $\gamma \approx 0.9$, $\lambda \approx -0.2$, $\beta \approx 0.2$ a été observé sur les couches recuites suivantes: la couche non-dopée, la couche dopée 0.5 ppm "p" et celle dopée 0.1 ppm "n".

3) Le troisième ensemble de valeurs des exposants, soient $\gamma \approx 0.5$, $\lambda \approx 0$ et $\beta \approx -0.5$ a été observé dans les couches recuites légèrement dopées "n" (0.2 ppm, 0.5 ppm et 1ppm "n"). La variation de γ en fonction de E_{act} du côté "n" a déjà été observée par [Favre et al. 1991].

Le critère utile pour distinguer l'apparition de l'un ou l'autre de ces ensembles est la valeur de b (c.f Figure 5.19).

1) Lorsque $0.1 < b < 2000$, nous observons $\gamma \approx 0.9$, $\lambda \approx -0.3$, $\beta \approx 0.3$. Ce sont les exposants prédits par notre modèle dans le cas du régime "mixte", qui apparaît lorsque $1 \ll N_f/P_f \ll \sigma^\pm/\sigma^0$ (du côté "n") et lorsque $\sigma^0/\sigma^\pm \ll N_f/P_f \ll 1$ (du côté "p").

2) Lorsque $b > 3000$, nous observons $\gamma \approx 0.5$, $\lambda \approx 0$, $\beta \approx -0.5$. Ce sont les exposants prédits par notre modèle dans le cas du régime "dopé n", qui apparaît lorsque $N_f/P_f \ll \sigma^\pm/\sigma^0$.

3) Lorsque $b < 0.1$, nous observons $\gamma \approx 0.5$, $\lambda \approx 0$, $\beta \approx 0.5$. Ce sont les exposants prédits par notre modèle dans le cas du régime "dopé p", qui apparaît lorsque $N_f/P_f \gg \sigma^\pm/\sigma^0$.

En utilisant une valeur $\mu_n^0/\mu_p^0 = 20$, on peut transformer les domaines de b en domaines de N_f/P_f et estimer les valeurs des rapports des sections efficaces impliquées par l'interprétation des valeurs de γ , λ et β dans le cadre de notre modèle avec ses différents régimes.

1) Premier domaine: $5 \cdot 10^{-3} < N_f/P_f < 100$. Ce domaine n'est pas précisément délimité (il manque quelques points expérimentaux dans les zones de transitions). C'est le domaine où les transitions des régimes "dopés" au régime "mixte" peuvent apparaître. Nous pouvons interpréter les valeurs de γ , λ et β que nous observons dans ce domaine dans le cadre de notre modèle par le régime "mixte". Mais dans le domaine où $N_f/P_f \approx 1$, nous devrions observer les valeurs des exposants prédites par notre modèle pour le cas du régime "dégradé". Il est très difficile de distinguer la transition entre tous ces régimes, et ainsi ce domaine n'est pas très utile pour évaluer le rapport des sections efficaces $\sigma^\pm/\sigma^0$ avec une confiance suffisante.

2) Second et troisième domaines: $N_f/P_f > 150$ et $N_f/P_f < 2 \cdot 10^{-3}$. Dans ces domaines, on peut interpréter les valeurs observées pour γ , λ et β dans le cadre de modèle pour le régime "dopé". En effet, comme nous l'avons vu au chapitre 3, notre modèle prédit que $\lambda = 0$, $\beta = 0.5$ (dopé p) ou $\beta = -0.5$ (dopé n) et $\gamma = E_c^0/E_v^0 \approx 0.5$, (où E_c^0 et E_v^0 sont les énergies caractéristiques de la distribution d'états exponentielle dans les queues de bandes). On peut utiliser les bornes inférieures de N_f/P_f que nous observons pour les deux domaines dopés afin d'évaluer la valeur de la borne supérieure du rapport $\sigma^\pm/\sigma^0$. En effet, notre modèle prédit l'apparition du régime "dopé n" lorsque $N_f/P_f \ll \sigma^\pm/\sigma^0$ et celle du régime "dopé p" lorsque $N_f/P_f \gg \sigma^\pm/\sigma^0$. Ainsi, nous pouvons estimer que $\sigma^\pm/\sigma^0 \leq 150$. La valeur de cette borne dépend du choix que nous avons fait pour la valeur de μ_n^0/μ_p^0 . Si nous avons utilisé la valeur $\mu_n^0/\mu_p^0 = 10$, l'estimation de $\sigma^\pm/\sigma^0$ deviendrait $\sigma^\pm/\sigma^0 \leq 300$.

Dans le paragraphe 5.1.1, nous avons estimé la valeur de la borne inférieure du rapport $\sigma^\pm/\sigma^0$: $\sigma^\pm/\sigma^0 > 100$. Cette valeur est impliquée par l'utilisation de notre modèle du régime mixte pour l'interprétation des mesures des cinétiques de dégradation dans les couches non-dopées. Ainsi, notre modèle fournit des prédictions en accord

avec nos résultats des mesures des cinétiques de dégradation dans nos couches VHF non-dopées et avec les valeurs des exposants des lois de puissance si $150 > \sigma^{\pm}/\sigma^0 > 100$ pour un rapport $\mu_n^0/\mu_p^0 = 20$. Cette fourchette de valeurs devient $300 > \sigma^{\pm}/\sigma^0 > 200$ pour un rapport $\mu_n^0/\mu_p^0 = 10$. Ces fourchettes de valeurs excluent l'interprétation des cinétiques de dégradation observées dans les couches dopées dans le cadre de notre modèle du régime mixte (c.f paragraphe 5.2.2).

5.3. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons d'abord présenté les résultats des mesures de σ_{ph} et de L_{amb} dans les couches non-dopées recuites et non-dopées dégradées. Puis nous avons présenté ceux des mesures dans les couches légèrement dopées. Nous allons résumer les remarques essentielles concernant les résultats de nos mesures et leur interprétation dans le cadre du modèle proposé au chapitre 3.

Dans les cinétiques de dégradation de nos couches non-dopées VHF, nous avons observé que dans un premier temps L_{amb} ne varie pas au cours de la dégradation, alors que b et σ_{ph} diminuent. Dans un deuxième temps, L_{amb} et σ_{ph} diminuent toutes deux alors que b reste constant (b_{min}). Ces deux comportements peuvent être interprétés dans le cadre du modèle que nous avons présenté au chapitre 3. Dans le cadre de notre modèle, le premier comportement observé est en accord avec les prédictions du régime "mixte", alors que le second est en accord avec les prédictions du régime "dégradé". L'interprétation du premier temps de la cinétique de dégradation dans les couches non-dopées à l'aide du modèle du régime mixte implique une valeur du rapport des sections efficaces $\sigma^{\pm}/\sigma^0 > 100$. Cette valeur est supérieure à celles utilisées dans les simulations numériques, mais est en accord avec celle déterminée par [Wyersch, 1991]. L'interprétation du second comportement par le régime "dégradé" de notre modèle permet de montrer, à partir de la valeur mesurée pour b_{min} , que les sections efficaces de capture pour les trous sont à peu près égales à celles des électrons ($\sigma_p^0 \sigma_p^{\pm} \approx \sigma_n^0 \sigma_n^{\pm}$).

Les prédictions du régime "mixte" pour les valeurs des exposants des lois de puissance sont en accord avec les valeurs observées dans les couches non-dopées recuites et les prédictions du régime "dégradé" sont en accord avec les valeurs mesurées dans les couches non-dopées dégradées. Nous avons montré qu'un modèle ne tenant compte que de l'effet des queues de bandes ne permet pas de prédire correctement les valeurs des exposants observées dans les couches non-dopées recuites. Nous avons montré qu'en modifiant notre modèle de manière à tenir compte des centres de recombinaison dans les queues de bandes (que nous avons négligés dans le modèle de base, c.f. chapitre 3) ne modifie pas les valeurs des exposants prédites. Notre modèle prédit donc correctement les exposants des lois de puissance et le comportement des grandeurs L_{amb} , σ_{ph} et b en fonction de N_{DB} dans les couches de a-Si:H non-dopées recuites et non-dopées dégradées.

Grâce à la combinaison de la mesure de L_{amb}^2 avec celle de σ_{ph} , nous avons pu mettre en évidence expérimentalement les effets d'un léger dopage sur les densités de porteurs libres photogénérés. Nous avons pu observer que des très légers dopages (de l'ordre de 1 ppm_{v01}) avec de la Phosphine ou du Diborane permettent de varier la

valeur de σ_{ph} par 3 ordres de grandeurs, et celle de L_{amb}^2 par 2 ordres de grandeur. Notre modèle de la recombinaison permet de prédire cet effet par l'influence de la charge des atomes dopants actifs (ionisés) sur la recombinaison et sur le maintien de la neutralité du matériau. A partir de la mesure de b_{min} dans la couche dopée 0.5 ppm B_2H_6 qui montre un caractère "intrinsèque" ($E_{act} \approx E_g/2$, $b_{min}=4$), nous pouvons déterminer dans ce cas particulier le rapport $(\mu_n^0 \tau_n^0)/(\mu_p^0 \tau_p^0)$. Nous obtenons $\mu_n^0 \tau_n^0 / \mu_p^0 \tau_p^0 = 20$. Nous verrons au chapitre 6 que ce sont ces produits $\mu\tau$ particuliers qui interviennent dans la description de la collection dans une cellule solaire en a-Si:H [Shah *et al.* 1990]. D'après les calculs de [Shah *et al.* 1990], le rapport 20 que nous avons observé nous indique que ce sont les trous qui limitent la collection dans les cellules solaires de a-Si:H.

A partir de la valeur de b_{min} , nous pouvons aussi estimer la valeur du rapport des mobilités de bande en faisant des hypothèses sur le rapport des temps de capture. Lorsque $\tau_n^0 = \tau_p^0$, on trouve que $\mu_n^0 / \mu_p^0 = 20 \pm 15$. Cette valeur confirme la valeur typique $\mu_n^0 / \mu_p^0 = 10$ utilisée dans les simulations numériques.

Nous avons mesuré les cinétiques de dégradation dans toutes nos couches légèrement dopées. Nous avons observé que la couche dopée avec 0.5 ppm de B_2H_6 se dégrade très lentement au cours du temps. Ce phénomène a déjà été observé dans des couches compensées, dans lesquelles N_{DB} n'augmente pas au cours de la dégradation (c.f. [Stutzmann 1990]). Dans toutes les autres couches dopées, nous observons que L_{amb}^2 ne varie pas avec le temps d'exposition à la lumière. C'est à dire que la densité de porteurs libres minoritaires ne varie pas au cours de la dégradation. Si l'on fait l'hypothèse que, dans les couches légèrement dopées, N_{DB} augmente au cours du temps de dégradation, l'explication fournie par notre modèle du régime mixte à l'invariance de L_{amb} en fonction de N_{DB} ne s'applique pas au cas des couches légèrement dopées sans contredire notre interprétation des résultats des mesures des exposants des lois de puissance dans ces couches. Ainsi, afin de trouver une explication aux résultats des mesures de cinétiques de dégradation dans les couches légèrement dopées, il faudrait des mesures supplémentaires (en particulier des mesures de $N_{DB}(t)$ et de l'énergie d'activation $E_{act}(t)$).

Les valeurs des exposants des lois de puissance que nous observons pour les dépendances de L_{amb}^2 , σ_{ph} et b en fonction de G_B varient dans les couches légèrement dopées recuites suivant leur taux de dopage. Les valeurs que nous observons expérimentalement peuvent être classées en trois groupes. Dans notre modèle, nous avons mis en évidence quatre régimes correspondants à différentes conditions sur le rapport N_T/P_f comparé à σ^+/σ^- (c.f. conclusion du chapitre 3). Nous avons identifié les trois groupes que nous avons observés à trois des quatre régimes proposés par notre modèle (régime "mixte", régime "dopé p" et régime "dopé n"). Le

quatrième régime (régime "dégradé") de notre modèle n'a été observé que sur la couche recuite montrant un caractère "intrinsèque". Ce régime ne se distingue pas clairement du régime mixte dans notre Figure 5.19, c'est pourquoi nous ne l'avons pas mentionné dans notre interprétation. Les valeurs pour les exposants des lois de puissance prédites par notre modèle dans les différents régimes sont en bon accord avec les valeurs des trois groupes qui se sont révélés expérimentalement. L'interprétation des mesures des exposants des lois de puissance à l'aide des différents régimes de notre modèle implique une borne supérieure à la valeur du rapport $\sigma^\pm/\sigma^0$ de l'ordre de 200. Elle nous permet de donner une fourchette de valeur $100 < \sigma^\pm/\sigma^0 < 200$ pour nos couches VHF. En effet, l'utilisation de notre modèle du régime "mixte" pour l'interprétation des cinétiques de dégradation dans les couches non-dopées implique une valeur pour la borne inférieure de l'ordre de 100.

Nous avons montré que la combinaison des mesures de L_{amb}^2 et de σ_{ph} fournit un moyen simple et efficace pour mesurer comment les densités de porteurs libres photogénérés, qui sont des grandeurs importantes pour la compréhension du a-Si:H, dépendent des diverses conditions expérimentales (génération, dopage). Nous avons vu que notre modèle, qui ne fait intervenir que des concepts phénoménologiques simples, permet d'interpréter toutes les valeurs des exposants des lois de puissances que nous avons observées (dans les couches légèrement dopées recuites, non-dopées recuites et non-dopées dégradées) ainsi que les cinétiques de dégradation dans les couches non-dopées. Actuellement, c'est le seul modèle qui permette de prédire le comportement des cinétiques de dégradation dans les couches non-dopées et la valeur des exposants des lois de puissance.

Références

- Abelson, J., 1989, *J. Non-Cryst. Solids*, **114**, p.450-452.
- Balberg, I., Delahoy, A.E., Weakliem, H., 1988, *Proc. 20th Photovoltaic Specialists Conf.*, Las Vegas, 1988, (New York IEEE), p. 352.
- Bauer, G.H., Nebel, C.E., Mohring H.-D., 1988, in *"Amorphous Silicon Technology"* Materials Research Society Symposium Proceedings 118, Edité par Y. Hamakawa, P.G. LeComber, A. Madan, P.C. Taylor et M.J. Thompson, p.679.
- Beyer, W., Hoheisel, B., 1983, *Solid State Comm.*, **47**, (7), p.573.
- Beyer, W., Overhof, H., 1984, in *"Semiconductors and Semimetals"*, éditeur J.I. Pankove, Academic Press, London, Vol. 21 C, p.257-307.
- Favre, M., Shah, A., Hubin, J., Bustarret, E., Hachicha, M.A., Basrour, S., 1991, *J. Non-Cryst. Solids*, **137 & 138**, p.335.

- Hubin, J., Sauvain, E., Shah, A., 1992, à paraître
- Jackson, W., Amer, N., 1982, Phys. Rev. B, 26, 8, p.5559.
- Kazanskii, A., Milichevich, E., Vavilov, V., 1987, J. Non-Cryst. Solids, 97-98, p.787.
- Liu, J.Z., Li, X., Rocca i Cabarrocas, P., Conde, J.P., Maruyama, A., Park, A., Wagner, S., Dalahoy, A.E., 1990, Proc. 21st Photovoltaic Specialists Conf., Orlando, 1990 (New York IEEE), p.1606.
- Liyou Yang, Catalano, A., Arya, R.R, Balberg, I., 1990, Appl. Phys. Lett., 67, (9), p.908.
- Mott, N.F., 1967, Adv. Phys., 16, p.49
- Overhof, H., Thomas, P., 1989, in *"Electronic Transport in Hydrogenated Amorphous Semiconductors"*, Springer Tracts in Modern Physics, vol. 114, Springer Verlag, Berlin
- Ritter, D., Weiser, K., Zeldov, E., 1987, J. Appl. Phys., 62, p. 4563
- Ritter, D., Zeldov, E., Weiser, K., 1988, Phys. Rev. B, 38, 12, p.8296.
- Rose, R., A., 1963, in *"Concepts in Photoconductivity and Allied Problems"*, publié par Wiley Interscience, New York.
- Ryvkin, S., M., 1964, in *"Photoelectric Effects in Semiconductors"*, publié par Consultants Bureau, New York.
- Shah, A., Hubin, J., Sauvain, E., Proceedings of the 5th PVSEC Conference, Tokyo, Japan, 1990.
- Shen, D., Bhat, P., 1989, J. Non-Cryst. Solids, 114, p.265.
- Skumanich, A., Amer, N., Jackson, W., 1985, Phys. Rev. B, 34, (4), p.2263.
- Spear, W.E., LeComber, P., G., 1976, Phil. Mag. B, 33, p.935.
- Spear, W.E., Steemers, H.L., Lecomber, P.G., 1984, Phil. Mag. B., 50, (3), L33-L40.
- Stacbler, D.L., Wronski, C.R., 1977, Appl. Phys. Lett. 31, p. 292
- Street, R.A., 1982, Phys. Rev. Lett., 49, (16), p.1187.
- Street, R.A., Zesch, J., Thompson, M.J., 1983, Appl. Phys. Lett, 43, (7), p.672.
- Stutzmann, M., Jackson, W.B, Tsai, C.C., 1985, Phys. Rev. B, 32, (1), p.23
- Stutzmann, M., 1990, Appl. Phys. Lett, 66, (23), p.2313.
- Vaillant, F., Jouasse, D., 1986, Phys. Rev. B, 34, (6), p.4088.
- Vanecek, M., Kocka, J., Stuchlik, J., Kozisek, Z., Stika, O., Triska, A., 1983, Sol. Energy Mater. 8, p.411.
- Wyrach, N., Shah, A., 1991, Solid State Comm., 80, 10, p.807.
- Wyrach, N., 1991, Thèse, Université de Neuchâtel.
- Zeldov, E., Weiser, K., 1984, Phys. Rev. Lett. 63 (10), p.1012.

Annexe 1: Caractérisation des couches légèrement dopées,

A.1 Evaluation de l'énergie d'activation,

A partir de l'évaluation de l'énergie d'activation E_{act} de la conductivité dans l'obscurité (σ_{dark}) on peut déterminer la position du niveau de Fermi dans la bande "interdite". E_{act} donne la valeur $E_c - E_f$ dans les couches non-dopées ou dopées "n" et $E_f - E_v$ dans les couches dopées "p". L'évaluation expérimentale de l'énergie d'activation pose des problèmes dans les semiconducteurs amorphes. Dans les semiconducteurs cristallins, la mesure de la valeur de σ_{dark} en fonction de la température permet d'évaluer la valeur de l'énergie d'activation à partir de la pente de la représentation d'Arrhénius $\log(\sigma_{dark}) = f(1/T)$. Par contre, dans les semiconducteurs amorphes, on n'observe pas exactement une droite dans cette représentation. D'après [Overhof et al. 19], la valeur E_{act}^* évaluée à partir de la représentation d'Arrhénius dépend de la densité d'états autour de la position du niveau de Fermi, parce que le niveau de Fermi bouge dans la distribution d'états lorsqu'on varie la température. Ces auteurs ont proposé d'évaluer la valeur de l'énergie d'activation du transport E_{act} à partir de la mesure de σ_{dark} à température ambiante en utilisant la relation:

$$\sigma_{dark}(T) = \exp(-E_{act}(T)/kT) 150 \Omega^{-1}cm^{-1} \quad (A.1)$$

Afin de comparer les résultats obtenus par les deux méthodes, nous avons évalué E_{act}^* à partir de la mesure de la dépendance de σ_{dark} en fonction de T et E_{act} en utilisant l'Eq.(A.1). Dans la représentation d'Arrhénius des résultats de mesures de $\sigma_{dark}(T)$, nous avons observé dans certaines de couches des déviations par rapport à la droite qui devrait être observée dans le cas un comportement activé idéal.

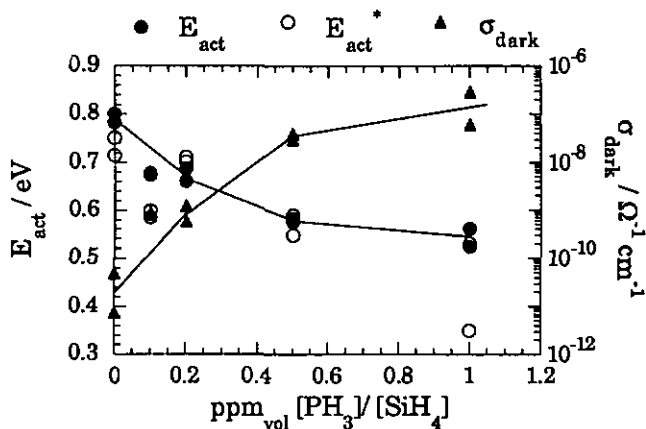


Figure A.1: Dépendances de E_{act}^* , E_{act} et σ_{dark} en fonction du dopage dans les couches dopées "n".

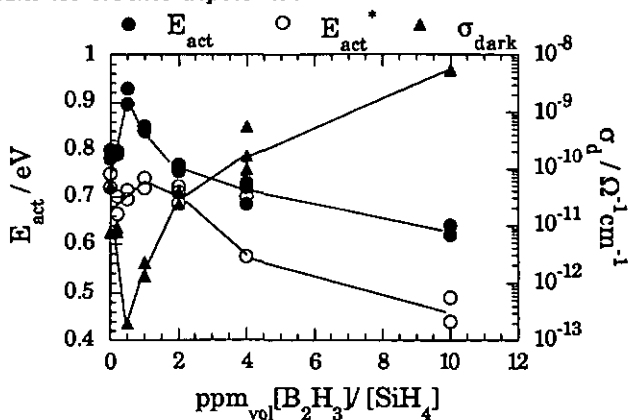


Figure A.2: Dépendances de E_{act}^* , E_{act} et σ_{dark} en fonction du dopage dans les couches dopées "p".

Nous remarquons que les variations de E_{act} sont plus marquées que celles de E_{act}^* . La plus grande différence entre E_{act}^* et E_{act} est observée pour les couches légèrement dopées "p".

A.2 Evaluation de la densité de défauts.

Afin de vérifier si la densité d'états n'a pas été trop profondément modifiée par l'adjonction d'atomes dopants, nous avons mesuré les spectres d'absorption optique avec les techniques de PDS [Jackson *et al.* 1982] et de CPM [Vanecek *et al.* 1983]. Le

spectre d'absorption dans le domaine visible est fonction de la densité d'états dans la bande "interdite". En particulier, la mesure du coefficient d'absorption à des énergies des photons inférieures à la bande "interdite" s'est révélée être un moyen d'estimation de la densité de liaisons pendantes. La valeur absolue pour la mesure de N_{DB} dépend de la valeur de calibration utilisée pour calculer N_{DB} à partir des spectres d'absorption. Cette dernière est matière à discussion [Wyrsh 1991]. Les résultats de nos mesures, représentés dans la Figure A.3 montrent qu'alors que les spectres obtenus par la méthode de mesure PDS ne montrent pas de variation significative en fonction du dopage, celles obtenues par la technique de CPM dépendent sensiblement du dopage, en particulier dans les gammes des énergies des photons impliqués dans des transitions faisant intervenir les liaisons pendantes. La variation des spectres CPM en fonction du dopage n'est pas forcément une indication de la variation de la densité d'états, mais serait plutôt une indication de la sensibilité de cette technique de mesure à la position du niveau de Fermi.

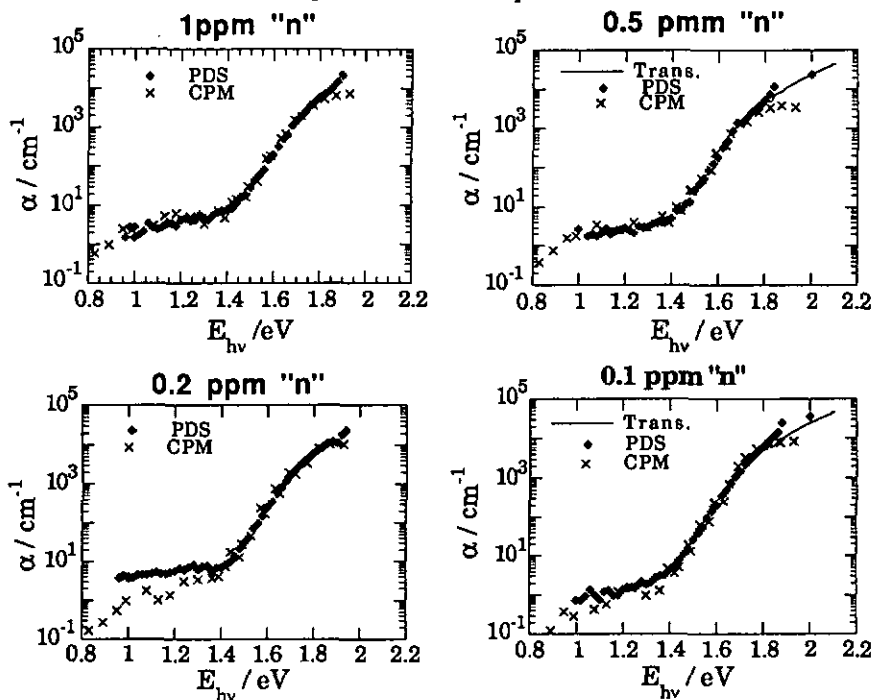


Figure A.3: Mesures des spectres d'absorptions dans les couches légèrement dopées "n" recuites. Mesures avec les techniques de PDS,

CPM et de la transmission. Les spectres CPM sont très proches des spectres PDS, ce qui est particulier aux couches dopées légèrement "n".

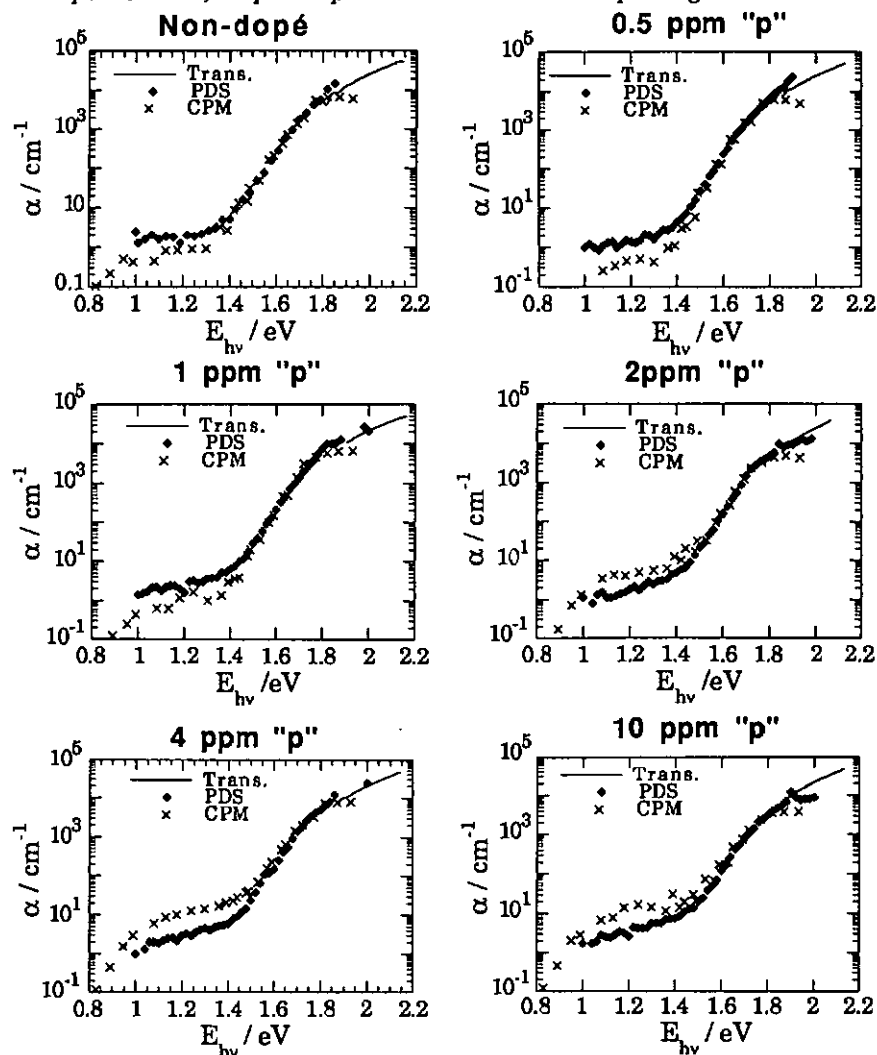


Figure A.3: Mesures des spectres d'absorption optique dans les couches légèrement dopées "p" et non-dopée recuites par les méthodes de mesure PDS, CPM et la mesure de la transmissions. Les résultats pour la couche non-dopées sont typiques: $\alpha_{CPM} < \alpha_{PDS}$. L'observation dans les

couches dopées avec plus de 2ppm B_2H_6 de $\alpha_{CPM} > \alpha_{PDS}$ est particulière à cette série de couches légèrement dopées.

6. CONCLUSIONS.

Nous allons commencer par résumer en quelques points les conclusions principales du travail présenté. Puis nous discuterons les conséquences de l'interprétation de nos mesures pour la description du transport dans les cellules solaires. Finalement, nous présenterons quelques perspectives que notre travail a ouvertes.

Notre travail a été présenté en deux volets. Dans le premier volet (chapitres 2 et 3) nous avons d'une part établi les expressions des grandeurs mesurables L_{amb} et σ_{ph} en fonction des paramètres du modèle "standard" du transport et, d'autre part, nous avons introduit un modèle de la recombinaison et un modèle de la densité d'états. Lorsqu'on lie ces deux modèles, on peut prédire divers comportements de L_{amb} et de σ_{ph} en fonction des paramètres tels que la densité de liaisons pendantes et le taux de génération. Dans le second volet (chapitres 4 et 5), nous avons présenté la technique de mesure de SSPG qui permet d'évaluer L_{amb} et les résultats expérimentaux que nous avons interprétés avec succès par les modèles présentés dans le premier volet. Résumons plus précisément les résultats principaux:

dans le premier volet:

- La résolution du système d'équations différentielles linéarisées décrivant le transport classique pour le cas de la diffusion fait apparaître deux longueurs caractéristiques. Lorsque la condition "lifetime" est remplie dans le matériau, les expressions des deux longueurs caractéristiques se réduisent à des expressions simples (L_{amb} et L_{diel}). A cause de la condition lifetime, L_{amb} est beaucoup plus grande que L_{diel} . La solution propre associée à L_{amb} est quasi-neutre. Nous avons obtenu une expression utilisable de L_{amb} qui fait intervenir les mobilités de bande, les densités de porteurs libres et des facteurs qui expriment implicitement les effets des charges localisées sur le transport. Ces facteurs sont les exposants des lois de puissance que l'on observe expérimentalement pour les dépendances de $N_A(G_B)$ et de $P_A(G_B)$.
- L'utilisation d'un modèle simple pour la densité d'états du a-Si:H (deux queues de bandes exponentielles et une distribution quelconque de liaisons pendantes) permet de calculer analytiquement les densités de charges localisées en fonction des densités de porteurs libres photogénérés. (Ceci moyennant quelques hypothèses, qui seront confirmées par l'accord entre les prédictions de notre modèle et nos résultats expérimentaux).
- Notre modélisation de la recombinaison par la capture des porteurs libres sur les liaisons pendantes met en évidence l'importance des trois états de

charge de ces centres de recombinaison qui font apparaître deux chemins de recombinaison en parallèle. Cette particularité est nécessaire pour interpréter nos mesures.

- La liaison du modèle de la densité d'états avec celui de la recombinaison pour le cas d'une illumination stationnaire uniforme (matériau localement neutre) permet de prédire les dépendances de L_{amb}^2 et de σ_{ph} en fonction des densités de défauts et du taux de génération lumineuse. Divers comportements sont prédits suivant la valeur du rapport N_f/P_f par rapport au rapport des sections efficaces de capture $\sigma^\pm/\sigma^0$: le régime "mixte" apparaît lorsque $N_f > P_f$ dans le cas où $1 \ll N_f/P_f \ll \sigma_p^0/\sigma_n^0$ (et lorsque $P_f > N_f$ dans le cas où $\sigma_p^0/\sigma_n^0 \ll N_f/P_f \ll 1$). Le régime "dopé" apparaît lorsque $N_f/P_f \ll \sigma^\pm/\sigma^0$ (dopé "n") et lorsque $N_f/P_f \gg \sigma^0/\sigma^\pm$ (dopé "p"). Quant au régime "dégradé", il apparaît lorsque $N_f/P_f \approx 1$.
- L'introduction de la notion de temps de recombinaison permet d'exprimer L_{amb} et σ_{ph} en fonction des produits "mobilité de bande $\times$ temps de recombinaison". Lorsque $N_f \gg P_f$ (ou $P_f \gg N_f$), L_{amb}^2 est proportionnelle au produit $(\mu_i^0 \times \tau_i^R)$ des porteurs libres minoritaires (i =électrons dans les couches dopées "p", i =trous dans les couches non-dopées recuites et dopées "n"). Dans ce cas, σ_{ph} est quant à elle, proportionnelle au produit $(\mu_j^0 \times \tau_j^R)$ des porteurs libres majoritaires (j =trous dans les couches dopées "p", j =électrons dans les couches non-dopées recuites et dopées "n").

dans le second volet:

- Nous avons établi que la solution particulière du système d'équations linéarisées du transport dans le cas d'une génération lumineuse en cosinus est quasi-neutre lorsque la condition lifetime est remplie et lorsque la période Λ de l'excitation est telle que $\Lambda \gg L_{diel}$ (condition ambipolaire).
- Les mesures de SSPG suffisent à elles seules pour montrer qu'on mesure bien une longueur de diffusion ambipolaire lorsque la condition ambipolaire est remplie.
- L'utilisation simultanée des mesures de L_{amb} et de σ_{ph} permet d'évaluer $b = (\mu_n^0 N_f / \mu_p^0 P_f)$. Lorsque la valeur de μ_n^0 / μ_p^0 est connue, cette grandeur nous permet d'évaluer la valeur de N_f/P_f , qui est un paramètre important pour l'interprétation (dans notre modèle de la recombinaison) des comportements de L_{amb} et de σ_{ph} mesurés.

nous avons observé que:

- Les exposants des lois de puissance, observées pour les dépendances de $L_{amb}^2(G_B)$, de $\sigma_{ph}(G_B)$ et de $b(G_B)$ dépendent du type de couche (couche non-dopée recuite, non-dopée dégradée et légèrement dopée recuite).
- Pour chaque couche recuite, nous avons mesuré les valeurs des trois exposants des lois de puissance ($L_{amb}^2(G_B)$, $\sigma_{ph}(G_B)$ et $b(G_B)$) L'ensemble de ces triplets peut être divisé en trois sous-ensembles caractéristiques suivant le dopage de la couche.
- Les mesures de cinétiques de dégradation dans les couches de α -Si:H non-dopées montrent que σ_{ph} et b diminuent au cours du temps, alors que dans un premier temps L_{amb}^2 reste constante. Après un certain temps de dégradation, L_{amb}^2 commence à diminuer de la même manière que σ_{ph} , et b reste constant : b_{min} ($b_{min} \approx 10$ à 20).
- Les mesures de L_{amb} et de σ_{ph} dans des couches légèrement dopées montrent que les valeurs de ces deux grandeurs dépendent de la valeur de la conductivité dans l'obscurité (σ_{dark}) (à partir de laquelle on peut évaluer la position du niveau de Fermi). σ_{ph} augmente avec σ_{dark} , alors que L_{amb} diminue. L_{amb} atteint une valeur maximum dans la couche particulière (dopée avec 0.5 ppm B_2H_6) recuite, où σ_{dark} et σ_{ph} sont minimales. (Dans cette couche particulière, la valeur de σ_{dark} permet d'évaluer que la position du niveau de Fermi est au milieu de la bande "interdite").
- Dans les mesures de cinétiques de dégradation sur les couches légèrement dopées, nous observons systématiquement que L_{amb} ne varie pas au cours de la dégradation, alors que b et σ_{ph} diminuent.

nous avons déduit de ces observations que:

- Les cinétiques de dégradation dans les couches non-dopées peuvent être interprétées dans le cadre de notre modèle à l'aide du régime "mixte" et du régime "dégradé". Le régime mixte est présent aussi longtemps que L_{amb} ne varie pas (première partie des cinétiques de dégradation). Le régime dégradé est présent dès que b reste constant (b_{min}), L_{amb}^2 commençant à diminuer comme σ_{ph} .
- L'utilisation du modèle du régime "mixte" pour l'interprétation de la première partie de la cinétique de dégradation implique une valeur du rapport des sections efficaces $\sigma^+/\sigma^- \geq 100$. Cette valeur est supérieure à celles généralement utilisées dans les simulations numériques ([Kocke *et al.*, 1990], [Vaillant *et al.* 1986], [Abelson, 1989], références du chapitre 5)

mais est en accord avec la valeur déterminée par [Wyrsh, 1991] (référence du chapitre 5).

- Les prédictions du régime "mixte" pour les exposants des lois de puissances sont en accord avec les valeurs observées sur les couches non-dopées dans l'état recuit. Les prédictions du régime "dégradé" pour les valeurs des exposants de lois de puissance sont en accord avec celles mesurées dans les couches non-dopées dégradées. Aucun modèle existant ne permettait d'interpréter à la fois les observations des cinétiques de dégradation et les valeurs des exposants des lois de puissance comme nous les avons observés dans les couches non-dopées.
- La valeur de b_{min} mesurée dans les couches non-dopées dégradées permet de montrer que les sections efficaces de capture des électrons sur les centres neutres (ou chargés positivement) sont à peu près égales à celles des trous sur les centres neutres (ou chargés négativement) ($\sigma_n^0/\sigma_p^0 \approx \sigma_p^+/ \sigma_n^+$), ce qui justifie l'hypothèse que les liaisons pendantes n'introduisent pas de dissymétrie dans les densités de porteurs libres, que nous avons utilisée dans notre modèle du régime mixte.
- Dans le cadre de notre modèle, nous pouvons interpréter l'observation de la variation de b (que nous évaluons à partir de nos mesures sous illumination) avec le dopage. Ce dernier influence les densités de porteurs libres photogénérés par son effet sur l'état de charge moyen des centres de recombinaison et sur le maintien de la neutralité par les charges localisées.
- La valeur de b mesurée dans la couche légèrement dopée recuite (0.5 ppm B_2H_6), dans laquelle nous avons mesuré la valeur maximale de L_{amb} , permet d'estimer le rapport μ_n^0/μ_p^0 . La valeur obtenue $\mu_n^0/\mu_p^0 \approx 20 \pm 15$ concorde avec la valeur utilisée dans la plupart des simulations numériques du transport ($\mu_n^0/\mu_p^0 = 10$).
- Les différentes valeurs des exposants des lois de puissances prédites par notre modèle pour les couches (dopées et non-dopées) recuites peuvent être classées en trois régimes (régime "mixte", régime dopé "n" et régime dopé "p"). Ces prédictions sont en accord avec les valeurs des exposants des lois de puissances des trois groupes qui se sont révélés expérimentalement par les mesures sur les couches légèrement dopées et non-dopées dans l'état recuit.
- Si l'on fait l'hypothèse que N_{DB} augmente au cours du temps de dégradation dans les couches légèrement dopées, l'observation du

comportement de L_{amb} (L_{amb} reste constante au cours de la dégradation) dans ces couches ne peut pas être interprétée par notre modèle.

Nous avons démontré par nos résultats expérimentaux que les mesures simultanées de σ_{ph} et de L_{amb} fournissent l'outil adéquat pour obtenir des informations sur les densités de porteurs libres minoritaires et majoritaires dans les couches de a-Si:H illuminées à l'état stationnaire. La combinaison de ces deux techniques de mesure fournit le moyen d'évaluer le rapport $b = (\mu_n^0 N_f / \mu_p^0 P_f)$, qui est un paramètre clé pour la compréhension de ce matériau. Parce que notre modèle, qui ne fait intervenir que des concepts phénoménologiques simples, nous a permis d'interpréter la plupart de nos mesures, nous sommes convaincus de son utilité pour la description du transport dans le a-Si:H.

La question qui sous-tendait notre travail était de savoir si les valeurs que l'on obtient pour les produits "mobilité de bande $\times$ temps de recombinaison" à partir des mesures de L_{amb} et de σ_{ph} sur les couches sont utilisables pour la prédiction du comportement d'une cellule solaire fabriquée avec une couche "i" déposée dans des conditions identiques à celles de la couche mesurée. En général, il n'est malheureusement pas possible de le faire. En effet, [Shah et al. 1990] (référence du chapitre 5) ont montré que le rendement de collection d'une cellule solaire en a-Si:H (p-i-n sous tension inverse) est limité par le plus petit des deux produits $\mu_n^0 \times \tau_n^0$ et $\mu_p^0 \times \tau_p^0$ ("mobilité de bande $\times$ temps de capture du porteur libre considéré sur une liaison pendante neutre). La maximisation de la valeur de ces produits $\mu\tau$ passe par celle du temps de capture. Ce dernier étant inversement proportionnel à la densité de liaisons pendantes, on trouve que la minimisation de la densité de liaisons pendantes devrait permettre d'atteindre des valeurs des produits $\mu\tau$ plus élevées et par là, un rendement de collection plus élevé. A cause de la différence fondamentale entre les temps de capture (qui sont fonctions des densités de centres de recombinaison et de leur sections efficaces) et les temps de recombinaison (qui sont fonction des temps de capture et des densités de porteurs libres photogénérés), on ne peut en général pas prédire le rendement de collection d'une cellule solaire à partir des mesures de σ_{ph} et de L_{amb} . Par exemple, dans notre modèle du régime mixte, le temps de recombinaison des porteurs majoritaires (électrons dans les couches non-dopées) est égal au temps de capture, alors que le temps de recombinaison des porteurs libres minoritaires (trous libres) fait intervenir les densités des porteurs libres photogénérés.

Ce travail pourrait être poursuivi dans des voies différentes. Trois parmi celles-ci méritent d'être mentionnées:

- L'interprétation des résultats étonnants des mesures de cinétiques de dégradation sur les couches légèrement dopées nécessitent de nouvelles mesures, qui devraient nous permettre de mieux comprendre l'effet de la dégradation dans les couches légèrement dopées.

- La comparaison des valeurs des produits $\mu\tau$ obtenues pour les deux types de porteurs par des techniques de mesures différentes (en particulier, la comparaison des valeurs obtenues par la technique de mesure transitoire de temps de vol (TOF) et celles obtenues par les mesures de σ_{ph} et de L_{amb}) soulève des problèmes non-résolus intéressants.

- Pour obtenir les résultats expérimentaux que nous avons présentés dans ce travail, nous n'avons utilisé la méthode de mesure SPPG que dans le cas où le champ électrique extérieur n'influence pas la distribution spatiale des porteurs (cas de la diffusion). L'extension de la technique de mesure SSPG au cas où le champ électrique externe est suffisamment élevé pour influencer la densité de porteurs (cas de la dérive) ouvre la perspective d'une nouvelle variété de mesures. Les résultats préliminaires de ces mesures se sont révélés être dignes d'intérêt, dans le sens où ils sont reproductibles et lancent un nouveau défi pour leur interprétation.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier le Professeur Shah qui m'a permis de faire de la recherche dans un domaine où les buts à long terme relèvent des défis fondamentaux. Ses conseils et ses remarques m'ont permis de mener ce travail à bien.

Je remercie Jacques Hubin pour sa collaboration efficace, sans laquelle une modélisation aussi rigoureuse n'aurait pas été possible.

Je remercie Patrice Pipoz pour ses recettes et sa contribution aux calculs, ainsi que Sébastien Dubail pour sa disponibilité et pour avoir déposé les couches qui ont été l'objet de mon travail.

Je remercie tous mes collègues assistant(e)s, secrétaires et techniciens de l'Institut qui m'ont permis de travailler dans une ambiance très agréable.

Je remercie mes experts d'avoir accepté de consacrer du temps à la lecture de ce travail.