

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
INSTITUT DE MICROTECHNIQUE

**LA TECHNIQUE DE TEMPS-DE-VOL
ET LA DÉTERMINATION DES PROPRIÉTÉS
ÉLECTRONIQUES
DU SILICIUM AMORPHE HYDROGÉNÉ**

THÈSE

**PRÉSENTÉE À LA FACULTÉ DES SCIENCES
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES**

PAR

Nicolas Wyrsh

La technique de temps-de-vol et la détermination des propriétés électroniques du silicium amorphe hydrogéné

Résumé

Une procédure de déconvolution de spectres d'absorption a été développée et appliquée à l'étude de variations de la densité d'états en fonction de l'épaisseur de l'échantillon, et en fonction de la dégradation sous illumination. Nous avons montré que l'utilisation de l'énergie d'Urbach comme moniteur de qualité du matériau était suspecte.

Une analyse critique des différentes procédures de détermination de la densité de défauts profonds a été faite. La détermination de cette dernière à partir du coefficient d'absorption à 1.2 eV (pour le silicium amorphe intrinsèque) est proposée comme procédure simple et précise. Les possibilités d'application de cette méthode à d'autres types de matériaux sont discutées.

La technique de temps-de-vol est présentée en détail. Nous avons démontré que l'utilisation d'une longueur d'onde variable pour l'excitation des porteurs permettait d'améliorer la fiabilité des mesures, de détecter des profils de produits mobilité-temps de vie $\mu\tau$ et d'estimer des rapports entre les sections efficaces de capture des porteurs des centres chargés et neutres. Cette nouvelle technique est appliquée à différents types d'échantillons (diodes Schottky et PIN, alliages a-SiGe:H, échantillons à bande interdite variable) pour analyser les propriétés de transport.

Finalement, une étude des effets de la dégradation par la lumière sur la mobilité de dérive et le produit $\mu\tau$ a été effectuée pour tenter de répondre à la question de l'origine de la baisse de performance dans les cellules solaires. Nous avons établi que cette baisse de performance n'est pas liée à une éventuelle création de fluctuations de potentiel à longue portée dans le matériau.

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

La technique de temps de vol et la détermination des propriétés électroniques du silicium amorphe hydrogéné

de Monsieur Nicolas Wyrsh

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, F. Karg (Munich)
et J. Kocka (Prague)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 3 avril 1992

Le doyen :



A. Robert



Peer's Law

The solution to a problem changes the nature of the problem.

Fourth Law of Revision

After painstaking and careful analysis of a sample, you are always told that it is the wrong sample and doesn't apply to the problem.

de "*Murphy's Law and Other Reasons Why Things Go Wrong*".



Table des matières

1.	Introduction	7
	Nota bene	8
2.	Le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H)	9
2.1.	Propriétés du a-Si:H.....	9
2.2.	Déposition du a-Si:H.....	13
2.3.	Méthodes de caractérisation du a-Si:H	13
3.	Absorption optique et densité d'états	16
3.1.	PDS comme mesure d'absorption optique.....	16
3.1.1	Description expérimentale de PDS.....	17
3.1.2	PDS et la densité de défauts	18
3.1.3	Que mesure PDS?.....	21
3.2.	Absorption et densité d'états.....	22
3.3.	Modèle de densité d'états	25
3.4.	Déconvolution de spectres expérimentaux	28
3.4.1	Les paramètres et la procédure de déconvolution	29
3.4.2	Densité de défauts et densité d'états aux bords de bandes	31
3.4.3	Limites et erreurs.....	33
3.4.4	Les hypothèses sur les éléments de matrice.....	34
3.4.5	Energie d'Urbach et paramètres de queue de bande	35
3.5.	Densité d'états en fonction de l'épaisseur.....	37
3.6.	Densité d'états et effet Staebler-Wronski.....	39
3.7.	Détermination de la densité de défauts.....	42
3.7.1	Les méthodes de détermination de la densité de défauts.....	42
3.7.2	Spectres d'absorption et énergie de référence	44
3.7.3	Calibration de la densité de défauts	47
3.8.	Conclusions	49
4.	La mesure de temps-de-vol (TOF)	51
4.1.	Le principe de TOF	51
4.2.	Transport électrique dans un matériau avec des pièges.....	55
4.2.1	Le modèle du piégeage multiple.....	56
	Décroissance du courant aux temps courts ($t < t_f$)	58
	Décroissance du courant aux temps longs ($t \geq t_f$)	59
4.2.2	Transports dispersif et non-dispersif	60
4.2.3	Définition du temps de transit	61
4.2.4	Le produit mobilité-temps de vie $\mu\tau$ et la fonction de Hecht.....	62
4.2.5	Piégeage multiple et fonction de Hecht.....	65

4.3.	Conditions expérimentales de TOF	66
4.3.1	Structure des échantillons et effets de la géométrie	66
4.3.2	Détermination de la mobilité	68
4.3.3	Détermination du produit $\mu\tau$	69
4.5.	Les techniques de mesures similaires.....	71
4.5.1.	TOF à champ électrique retardé (DFTOF)	71
4.5.2.	L'efficacité de collection de charges	71
4.5.3.	La spectroscopie de post-temps de transit.....	72
5.	Produits mobilité-temps de vie et les inhomogénéités	73
5.1.	Diodes Schottky et produits $\mu\tau$	74
5.1.1	Effets de la longueur d'onde sur le produit $\mu\tau$	74
5.1.2	TOF avec deux types de porteurs	75
5.1.3	Détermination d'un profil de produit $\mu\tau$	81
5.1.4	Profils de produit $\mu\tau$ dans les diodes Schottky.....	83
5.1.5	Profils de mobilité ou profils de temps de vie?.....	86
5.1.6	Effets de la zone de déplétion et sections efficaces.....	87
5.2.	Diodes PIN et produits $\mu\tau$	90
5.3.	Inhomogénéités de croissance et produits $\mu\tau$	92
5.4.	Produits $\mu\tau$ dans les échantillons à bande interdite variable	93
5.5.	Conclusions	97
6.	Mobilité de dérive et effet Staebler-Wronski.....	99
6.1.	Transport et fluctuations de potentiel	99
6.2.	Fluctuations de potentiel dans le a-Si:H.....	100
6.3.	Produit $\mu\tau$, mobilité et effet Staebler-Wronski	101
6.4.	Conclusions	105
7.	Conclusions finales	107
Annexe 1:	caractéristiques des échantillons	108
	Echantillons VHF utilisés pour les déconvolutions de spectres	108
	Echantillons VHF utilisés pour les mesures de $\mu\tau$	109
	Echantillons RF utilisés pour les mesures de $\mu\tau$	110
	Echantillons RF à bande interdite variable et alliages a-SiGe:H.....	111
Annexe 2:	Notations, symboles et abréviations	112
	Notations, symboles.....	112
	Abréviations	113
Références bibliographiques.....		115
Remerciements.....		120

1. Introduction

Avec la démonstration des possibilités de dopage du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) par Spear et LeComber¹ au début des années 70, l'étude de ce matériau a connu un essor considérable. Toute une série d'applications s'ouvrait alors à ce type de semi-conducteur, avec principalement le domaine des cellules photovoltaïques. Le a-Si:H, avec son coefficient d'absorption élevé et ses possibilités de déposition en grande surface sur des substrats divers (verre, métal, plastique) était un candidat idéal pour la fabrication de cellules solaires à grande échelle avec un coût par watt de puissance bien plus intéressant que le silicium cristallin. Presque 20 ans plus tard, le a-Si:H reste toujours un candidat de choix, même si plusieurs problèmes restent encore à résoudre. Même si le a-Si:H est aujourd'hui utilisé principalement pour des cellules photovoltaïques (généralement à petite surface telles que les cellules solaires de calculatrices), les recherches se sont aussi orientées vers des applications dans les domaines suivants:

- transistors minces (TFT, Thin Film Transistor) en a-Si:H pour les écrans plats LCD
- détecteurs de particules (rayons X, particules α et β , etc)
- xérographie pour le remplacement des tubes photosensibles en sélénium
- détecteurs photosensibles.

A l'heure actuelle, l'utilisation du a-Si:H dans le domaine photovoltaïque et pour les écrans plats a atteint un stade industriel.

Un des problèmes principaux que pose encore le a-Si:H, est sa dégradation sous l'effet de la lumière (effet Staebler-Wronski ou SWE), qui diminue la photoconductivité du matériau et limite les performances des cellules solaires. L'origine de cet effet Staebler Wronski se trouve essentiellement dans une augmentation de la densité de défauts, créés par la rupture de liaisons covalentes entre atomes de silicium. Pour caractériser le a-Si:H destiné à une utilisation pour des cellules photovoltaïques, il est ainsi nécessaire de pouvoir déterminer la densité de défauts dans le matériau (et ses variations lors d'une illumination prolongée). Pour cela, nous allons utiliser la déconvolution d'un spectre d'absorption et obtenir certains paramètres de la distribution d'états dans la bande interdite. Il faut également analyser les propriétés de transport du matériau (pour les électrons et les trous) et déterminer comment celles-ci sont influencées par les défauts. Pour ces analyses, nous avons choisi la méthode du temps-de-vol (TOF, Time-of-Flight) qui permet de déterminer de façon indépendante les caractéristiques de transport des trous et des électrons. Nous verrons que cette méthode peut être influencée par des défauts d'homogénéités des échantillons et nous présenterons une nouvelle méthode (de TOF) propre à caractériser ces inhomogénéités et à déterminer des caractéristiques de transport correctes. Finalement nous appliquerons la technique de TOF pour rechercher l'origine de la baisse de performance des cellules solaires lors de la dégradation.

Nota bene

Les paramètres de dépôt et les caractéristiques mesurées sur les échantillons cités dans cette thèse, sont résumés en annexe 1; il n'y a donc pas d'indication particulière mentionnée dans le texte à côté du nom et de l'épaisseur de l'échantillon. La plupart des mesures par déflexion photothermique (PDS) utilisées dans le chapitre 3, ont également fait l'objet d'une autre thèse de l'Université de Neuchâtel, sur la nature des défauts profonds et des inhomogénéités, par M. Favre². Une liste des symboles utilisés couramment et leurs définitions est également donnée en annexe 2.

2. Le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H)

Dans ce chapitre, nous allons présenter brièvement ce qu'est le silicium amorphe hydrogéné, comment on le produit (ou le dépose) et quelles sont les principales techniques d'analyse offertes à l'expérimentateur pour caractériser ses différentes propriétés.

2.1. Propriétés du a-Si:H

Avant d'entrer dans les détails des propriétés du a-Si:H, nous avons à expliquer le terme "amorphe". Il est peut-être plus facile ici de définir l'état amorphe en disant que ce n'est pas un état cristallin. Dans cet état, les propriétés de symétrie et d'ordre à longue distance n'existent plus. Comme les atomes de silicium de ce réseau amorphe doivent être liés par des liaisons covalentes, les atomes de Si ne sont pas disposés au hasard; le nombre de coordination, la longueur des liaisons et leurs angles sont similaires au silicium cristallin (mais ils se répartissent sur une gamme assez large autour de leurs valeurs moyennes) et un ordre à courte distance est ainsi conservé. Dû à ce désordre (relatif), certaines liaisons sont déformées (modification de la longueur ou de l'angle entre deux liaisons). Si ces liaisons sont trop déformées (liaisons faibles), elles peuvent se rompre et donner lieu à deux liaisons pendantes ("dangling bond", DB). Le rôle de l'hydrogène dans le a-Si:H est de saturer les liaisons pendantes pour rétablir la coordination totale des atomes de Si et ainsi, diminuer considérablement la densité d'états résiduelle dans la bande interdite du a-Si:H. Un exemple de réseau de a-Si:H est représenté schématiquement sur la figure 2.1.

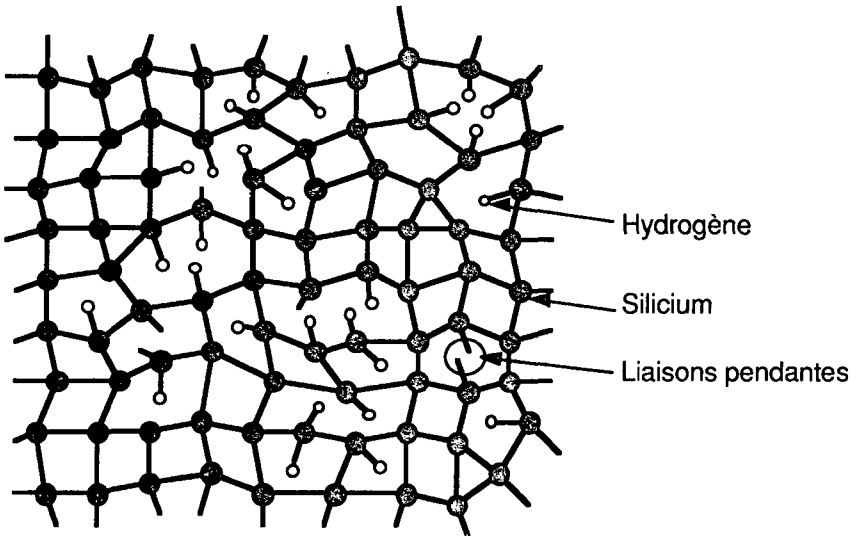


Figure 2.1: Représentation schématique d'un réseau de silicium amorphe hydrogéné avec des liaisons pendantes

En raison des fluctuations de la longueur des liaisons Si-Si, un élargissement des bandes de conduction et de valence à l'intérieur de la bande interdite se produit. On observe alors des queues de bandes (quasi) exponentielles d'états localisés (cf. figure 2.2). La bande interdite n'est plus déterminée au sens stricte du terme, puisque l'on a toujours une densité d'états résiduelle non négligeable dans celle-ci. On définit néanmoins une bande interdite en approchant les bandes de valence (VB) et de conduction (CB) par une fonction parabolique (bande interdite de Tauc ou de Cody, cf. paragraphe 2.3). La mobilité des porteurs dans un matériau amorphe diminue, lorsque l'on s'approche du bord de la bande interdite, et finalement tombe à zéro (en l'absence de phonon) à une énergie appelée "seuil de mobilité". Ce dernier sépare les états localisés de la bande interdite des états étendus des bandes de conduction et de valence.

Les liaisons pendantes du matériau entraînent la formation d'une bande d'états profonds au milieu de la bande interdite. Ces états peuvent être occupés par 0, 1 ou 2 électrons (états D^+ , D^0 ou D^-). On admet généralement que l'état D^- (occupé par deux électrons) se trouve à une énergie (énergie de corrélation) plus élevée que l'état neutre D^0 . La densité de défauts du matériau est donnée par l'intégration sur l'énergie des états profonds.

A cause du désordre, le vecteur k n'est généralement pas conservé dans les matériaux amorphes pour les transitions optiques. Cela a pour conséquence d'augmenter considérablement le coefficient d'absorption du a-Si:H par rapport au silicium cristallin, pour des énergies

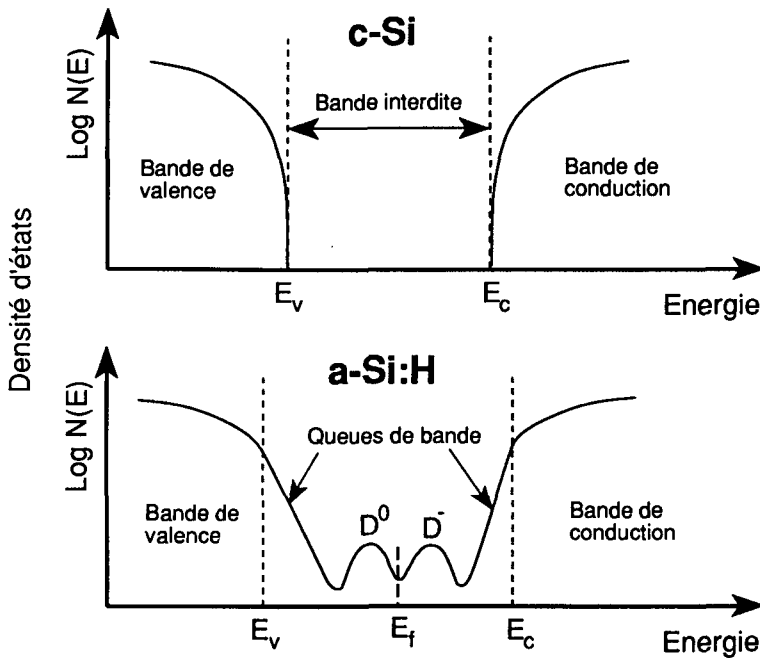


Figure 2.2: Représentation schématique de la distribution d'états dans (et proche de) la bande interdite pour le silicium cristallin (c-Si) et le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H).

plus grandes que la bande interdite (cf. figure 2.3). C'est un gros avantage pour des applications photovoltaïques puisque l'on peut ainsi capter la presque totalité du spectre solaire avec des cellules beaucoup plus fines.

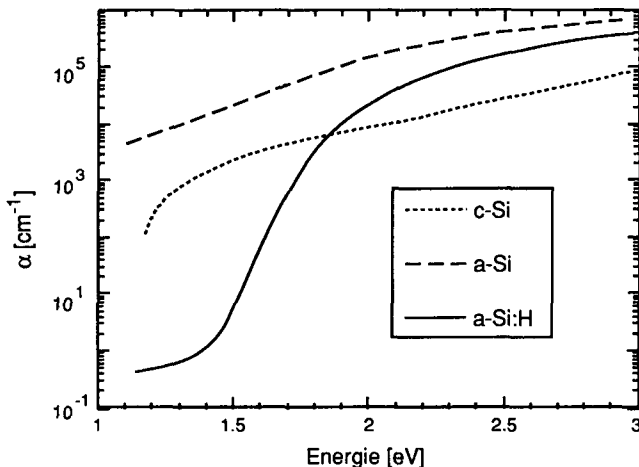


Figure 2.3: Seuil d'absorption du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H), du silicium amorphe évaporé (a-Si) et du silicium cristallin (c-Si) d'après Ley³.

Pendant longtemps, on a pensé que les semi-conducteurs amorphes ne pouvaient pas être dopés, puisque le réseau amorphe peut s'adapter au nombre de coordination de chaque atome; chaque atome engage ses électrons de valence pour former des liaisons covalentes suivant la

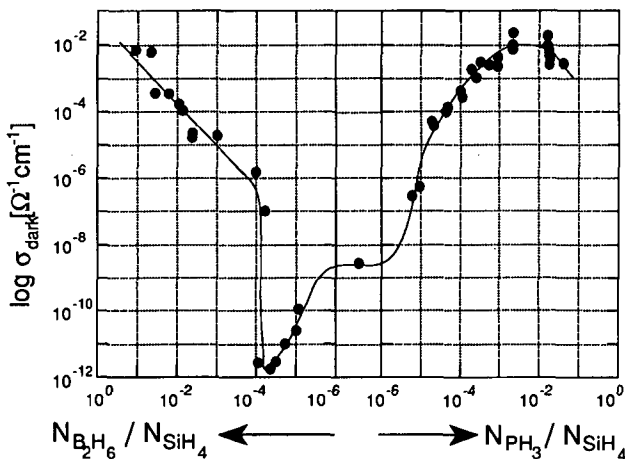


Figure 2.4: Conductivité dans le noir à température ambiante en fonction du taux de dopant dans la phase gazeuse, d'après Spear et LeComber⁵

règle des "8-N" introduite par Mott⁴. Spear et LeComber, en montrant que la conductivité pouvait être contrôlée sur une dizaine d'ordres de grandeur par le dopage (cf. figure 2.4), ont ainsi ouvert toute une série d'applications du a-Si:H pour des circuits électroniques. Dans le a-Si:H, une partie non négligeable des atomes d'impureté induit des bandes de donneurs ou d'accepteurs dans la bande interdite; la règle des "8-N" n'est pas respectée par tous les atomes d'impuretés.

Notons aussi que les propriétés d'absorption du a-Si:H peuvent aussi être variées par alliage avec le germanium (a-SiGe:H) qui diminue la largeur de la bande interdite, ou par alliage avec le carbone (a-SiC:H) qui élargit celle-ci; l'alliage avec l'oxygène ou l'azote transforme le a-Si:H en isolant. Sur la table 2.1, nous avons donné quelques valeurs typiques des propriétés du a-Si:H déposé à Neuchâtel. Les propriétés du matériau étant extrêmement sensibles aux techniques et conditions de déposition du matériau, les valeurs trouvées dans la littérature peuvent varier substantiellement de celles présentées ici.

Propriétés	Notation	Valeurs
Bande interdite de Tauc[eV]	E_{opt}	≈ 1.75 eV
Densité de défauts de volume [cm ⁻³]		3 - 5x10 ¹⁵
Densité de défauts de surface [cm ⁻²]		2 - 3x10 ¹²
Energie caractéristique de queue de bande de valence [meV]	E_{0v}	≈ 50
Energie caractéristique de queue de bande de conduction [meV]	E_{0c}	≈ 25
Contenu d'hydrogène [% at.]	C_H	8 - 15
Conductivité dans le noir [$\Omega^{-1}cm^{-1}$]	σ_{dark}	5x10 ⁻¹¹ - 1x10 ⁻⁹
Energie d'activation [eV]	E_a	≈ 0.75
Photoconductivité [$\Omega^{-1}cm^{-1}$] (Taux de génération=10 ¹⁹ cm ⁻³ s ⁻¹)	σ_{photo}	2x10 ⁻⁶ - 5x10 ⁻⁵
Mobilité de dérive des électrons [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]	μ_e	0.5 - 1
Produit mobilité-temps-de-vie des électrons [cm ² V ⁻¹]	$\mu\tau_e$	5x10 ⁻⁸ - 2x10 ⁻⁷
Produit mobilité-temps-de-vie des trous [cm ² V ⁻¹]	$\mu\tau_h$	8x10 ⁻¹⁰ - 8x10 ⁻⁹

Table 2.1: Valeurs typiques de quelques propriétés du silicium amorphe hydrogéné intrinsèque déposé à Neuchâtel par la méthode VHF-GD (cf. paragraphe 2.2).

Une caractéristique universelle du a-Si:H, qui est aussi son problème majeur, est sa dégradation sous illumination. Cet effet mis en évidence par Staebler et Wronski⁶ trouve son origine dans une augmentation de la densité de défauts (densité d'états au milieu de la bande interdite) par rupture des liaisons faibles. Cet effet se traduit par une diminution de la photoconductivité (augmentation des centres de recombinaison), de la conductivité dans le noir (déplacement du niveau de Fermi) et une baisse de performance des cellules solaires. Les processus microscopiques qui gouvernent cet effet et l'influence de certaines caractéristiques du matériau (comme le contenu d'hydrogène par exemple) sur la sensibilité au SWE restent pour l'instant encore peu compris.

2.2. Déposition du a-Si:H

Toute une gamme de méthodes existe pour la déposition du a-Si:H⁷. On peut partir d'une phase solide et le déposer par évaporation (évaporation réactive) ou par pulvérisation, ou partir d'une phase gazeuse et le déposer par des techniques de CVD (Chemical Vapour Deposition). Ces dernières, qui sont les plus répandues pour le a-Si:H, partent du gaz silane (SiH_4 , ou d'un mélange avec celui-ci) dont les molécules sont décomposées sous l'effet d'un plasma (PE-CVD, Plasma Enhanced CVD), d'une forte source lumineuse (photo-CVD) ou d'une source intense de chaleur (Hot Wire). Les radicaux des molécules de silane décomposées se déposent sur le substrat (chauffé entre 100 et 300 °C) et constituent le réseau du a-Si:H. Les techniques de PE-CVD utilisent pour la création du plasma, soit une source de tension AC ou DC (Glow Discharge, GD, déposition par décharge lumineuse), soit une source de micro-onde. La majeure partie des installations de PE-CVD travaille avec une source radio-fréquence à 13.56 MHz (RF-GD). A Neuchâtel, nous avons développé une technique de PE-CVD travaillant dans le domaine des très hautes fréquences (VHF) entre 30 et 150 MHz. Cette méthode, appelée "VHF-GD"⁸, permet d'augmenter considérablement le taux de déposition (jusqu'à 30 Å/s à 70 MHz contre $\approx 1\text{-}5$ Å/s pour le RF-GD) sans baisse de qualité des couches de a-Si:H. Un système de déposition par PE-CVD est représenté schématiquement sur la figure 2.5.

2.3. Méthodes de caractérisation du a-Si:H

Après avoir décrit brièvement les propriétés du a-Si:H et ses méthodes de déposition, faisons un rapide tour d'horizon des principales techniques d'analyse pour sa caractérisation. Nous n'avons pas l'intention de présenter ici un catalogue complet des techniques existantes,

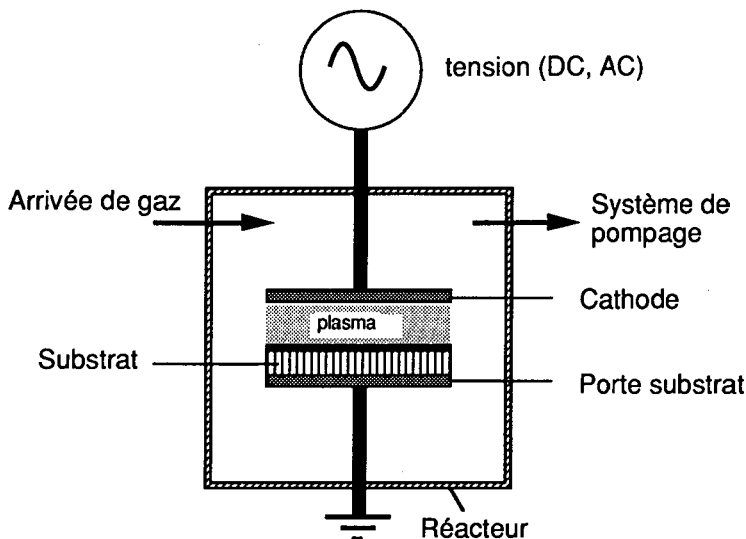


Figure 2.5: Représentation schématique d'un réacteur de déposition par PE-CVD.

mais plutôt de citer celles qui sont le plus souvent utilisées. On peut diviser ces techniques en quatre catégories plus ou moins bien séparées:

- 1) les techniques de caractérisation du transport électronique
- 2) les techniques de caractérisation des propriétés optiques
- 3) les techniques de caractérisation de la densité d'états et de défauts
- 4) les techniques de caractérisation de la structure et de la composition du matériau.

La plus simple des mesures de transport électronique est la mesure de conductivité, qui est généralement pratiquée sous vide pour éviter les problèmes de courbure de bande provoqués par des contaminations de la surface. On en profite généralement pour mesurer l'énergie d'activation E_a de la conductivité dans le noir σ_d (donnée à peu près par la différence d'énergie entre le seuil de mobilité et le niveau de Fermi) en variant la température,

$$\sigma_d = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2.1)$$

ou, de manière plus controversée, en admettant simplement un préfacteur de la conductivité égale à $\sigma_0 = 150 (\Omega\text{cm})^{-1}$. Cette dernière méthode tient compte du déplacement statistique du niveau de Fermi et donne une valeur "correcte" (pour autant que la valeur de σ_0 le soit) de la différence d'énergie entre le seuil de mobilité et le niveau de Fermi⁹. La valeur de E_a , mesurée au moyen de la formule (2.1), n'est qu'une valeur apparente de l'énergie d'activation.

Parmi les techniques d'analyse simples, on a encore la mesure de la photoconductivité (secondaire), à un taux de génération G donné (généralement $G = 10^{19} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$) avec une lumière uniformément absorbée, ou en AM1 (Air Mass 1, 100 mWcm^{-2}), qui correspond au spectre de lumière solaire sous l'équateur. Le spectre AM1 est d'ailleurs souvent approché par l'utilisation de lampes halogènes et d'éventuels filtres. Dans les techniques plus spécifiques pour caractériser l'un ou l'autre type de porteurs, citons encore la technique de temps-de-vol¹⁰ (TOF, qui sera décrite en détail au chapitre 4) et le "Steady-State Photocurrent Grating"¹¹ (SSPG) pour la mesure de la longueur de diffusion ambipolaire.

Parmi les techniques de caractérisation des propriétés optiques, on trouve principalement les mesures d'absorption dans le visible qui nous donnent la largeur de la bande interdite (seuil d'absorption), dans le proche infra-rouge (600-2000 nm) pour la détermination de la densité d'états dans la bande interdite et dans l'infra-rouge (400-7900 cm^{-1}) pour la détermination des spectres vibratoires des liaisons (configuration, contenu d'hydrogène¹²). La détermination de la bande interdite se fait en approchant les bandes de valence et de conduction par des distributions d'états paraboliques. La largeur de la bande interdite E_{opt} selon Tauc¹³ est définie par

$$\alpha(E) E = C_T (E - E_{opt})^2 \quad (2.2)$$

alors que la bande interdite selon Cody est définie par

$$\frac{\alpha(E)}{E} = C_C (E - E_{opt})^2 \quad (2.3)$$

ou $\alpha(E)$ est le coefficient d'absorption et C_T , respectivement C_C , un paramètre ajustable; la détermination de la largeur de la bande interdite se fait par ajustement de la formule (2.2) ou (2.3) à des spectres d'absorption¹⁴. La qualité de l'ajustement est généralement bonne quelle que soit la formule utilisée. Elle est toutefois généralement meilleure avec l'équation (2.3), même si la largeur de la bande interdite obtenue est légèrement différente. La différence entre

ces deux définitions par Tauc et Cody provient de l'hypothèse faite sur la dépendance en énergie des éléments de matrice des transitions optiques (cf. paragraphe 3.2).

Alors que les coefficients d'absorption dans le visible et dans l'infra-rouge sont mesurés par transmission avec des spectromètres conventionnels, les mesures dans le proche infra-rouge nécessitent des techniques particulières en raison des faibles signaux à détecter. On utilise alors des techniques indirectes de mesure de l'absorption en "comptant" les photons absorbés de manière acoustique (spectrométrie photo-acoustique¹⁵), en mesurant l'échauffement (déflexion photothermique, ou PDS¹⁶, décrite au chapitre 3), ou en mesurant la variation de conductivité. Dans cette dernière variante, le photon absorbé excite un électron dans la bande de conduction, qui, en changeant la population dans cette dernière, modifie la conductivité. Cette technique est généralement appliquée à un photocourant constant (Constant Photocurrent Methode, CPM¹⁷), pour fixer à un même niveau les processus de recombinaison. Dans cette catégorie de techniques, on peut encore citer l'ellipsométrie^{18,19}, pour la mesure de la constante diélectrique (complexe), souvent appliquée in-situ pour des études de croissance des couches de a-Si:H et ses alliages.

À côté des mesures d'absorption (comme PDS ou CPM) utilisées pour la détermination de la densité de défauts, on trouve toutes les variantes de mesures de densité de spins par résonance paramagnétique, la principale étant ESR (Electron Spin Resonance)²⁰. Pour la mesure de densité d'états, nous avons toute la panoplie des techniques de photo-émission (XPS: X-Ray Photoemission Spectroscopy, UPS: Ultra-violet Photoemission Spectroscopy, Yield, etc) et la photo-émission inverse (BIS : Bremsstrahlung Isochromate Spectroscopy)^{3,21}. Nous avons également différents types de mesure capacitive²², la photoluminescence²³, TOF¹⁰ et le photocourant modulé (PMC)²⁴ pour la détermination de la densité d'états à l'intérieur de la bande interdite, ainsi que la mesure SCLC (Space Charge Limited Current)^{25,26} pour la détermination de la densité d'états au niveau de Fermi.

Enfin, nous avons les techniques de caractérisation de la structure comme la diffraction par rayons X, la diffusion à petits angles²⁷, la spectroscopie Raman²⁸, etc, alors que pour des analyses de composition (profil de densité d'impuretés), on utilise généralement la technique SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy)²⁹.

3. Absorption optique et densité d'états

Les techniques de mesure de l'absorption optique, pour des énergies plus petites que la largeur de la bande interdite, sont généralement utilisées pour caractériser les semi-conducteurs amorphes en termes de densité de défauts (densité de liaisons pendantes) ou de densité d'états. Dans ce chapitre, nous allons étudier le lien existant entre un spectre d'absorption et la densité d'états (DOS). Alors que jusqu'à présent, seuls des spectres d'absorption mesurés par CPM (technique décrite très brièvement au paragraphe 2.3) avaient été utilisés pour obtenir des informations plus approfondies sur la DOS, nous allons nous intéresser ici aux spectres mesurés par la technique de spectroscopie à déflexion photothermique ou PDS^{30,31,32} (Photothermal Deflection Spectroscopy, décrite ci-dessous). Nous discuterons le principe et les limites de cette technique de mesure de l'absorption aux petites énergies (plus petites que la largeur de la bande interdite). Nous examinerons ensuite quelle est l'influence de l'épaisseur d'un échantillon par exemple, ou de l'état de ce dernier (recuit ou dégradé) sur la DOS.

Si la présence de profils de densité de défauts profonds dans un échantillon est généralement acceptée, la variation des énergies caractéristiques des queues de bandes, en fonction de la position (profils d'énergie caractéristique), est très controversée. Nous verrons au long de ce chapitre que, même si l'énergie d'Urbach (cf. paragraphe 3.1.2) varie en fonction de l'épaisseur d'un échantillon ou au cours de la dégradation de celui-ci, cela n'implique pas une modification des queues de bande, contrairement à ce qui est couramment admis.

Nous analyserons de façon critique les méthodes existantes d'interprétation des spectres d'absorption, mesurés par PDS ou CPM, en terme de densité de défauts. Nous verrons que la plupart de celles-ci s'avèrent difficilement utilisables ou peu fiables. Finalement, nous présenterons une méthode fiable et facile à appliquer pour la détermination de la densité de défauts à partir de spectres d'absorption.

3.1. PDS comme mesure d'absorption optique

Toute mesure d'absorption consiste à déterminer l'intensité résiduelle $I(x, \lambda)$ d'un faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde λ et d'intensité initiale I_0 à la profondeur x de l'échantillon (le faisceau étant perpendiculaire à celui-ci). On déduit ensuite le coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ par la relation suivante:

$$I(x, \lambda) = I_0 e^{-\alpha(\lambda)x} \quad (3.1)$$

La mesure de $\alpha(\lambda)$ consiste pratiquement à mesurer l'intensité résiduelle $I(\lambda)$, lorsque le faisceau lumineux a traversé l'échantillon d'épaisseur d . D'après la formule ci-dessus, il est assez clair qu'il va être ardu de mesurer de très faibles absorptions, où la différence entre I_0 et $I(x)$ devient minime. La technique de PDS résout ce problème, en mesurant non pas l'intensité résiduelle, mais l'échauffement de l'échantillon provoqué par l'absorption des photons. Cette méthode permet de mesurer des valeurs $\alpha \cdot l$ inférieures à 10^{-7} (l étant la longueur d'interaction), dans le cas de PDS en configuration colinéaire, et inférieures à 10^{-5} en configuration transversale^{30,31,32}.

3.1.1 Description expérimentale de PDS

La technique de PDS en configuration transversale fonctionne de la manière suivante (cf. figure 3.1): un faisceau de pompage intense et monochromatique est focalisé sur l'échantillon. L'absorption d'une partie de ce flux de photons provoque un échauffement local de l'échantillon et induit un gradient de température. Ce dernier s'étend au milieu proche de la surface (un fluide dans lequel l'échantillon est immergé) et induit un gradient d'indice de réfraction. Un deuxième faisceau, perpendiculaire au premier, vient raser la surface de l'échantillon (endroit où le gradient de température, et donc d'indice de réfraction, est le plus grand) et subit une déflexion. L'angle de déflexion est mesuré à l'aide d'un détecteur de position.

Pour augmenter la sensibilité du système, l'échantillon est plongé dans du tétrachlorure

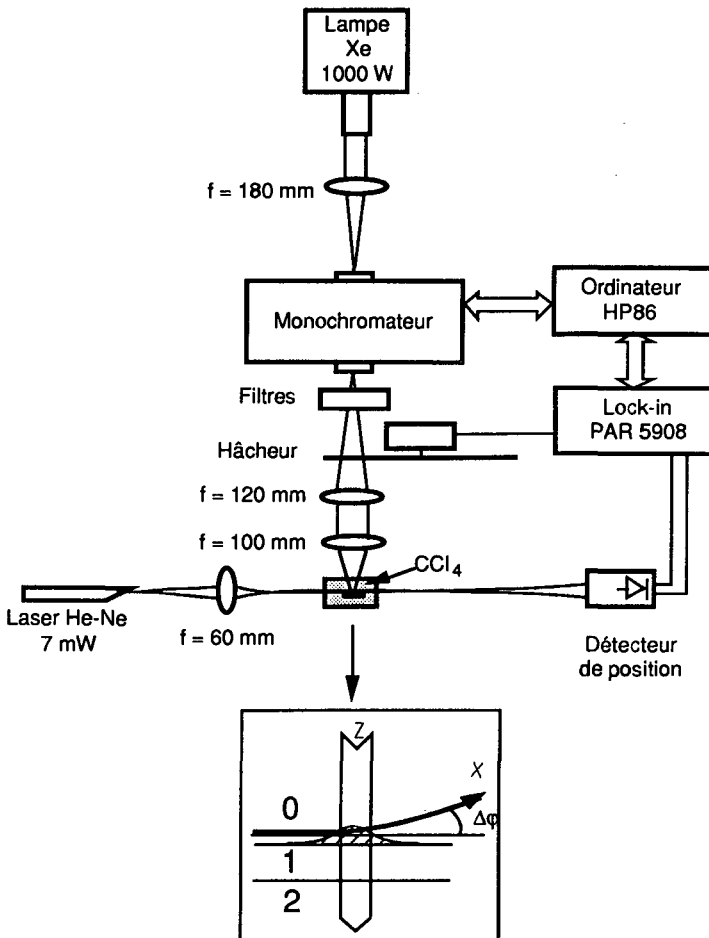


Figure 3.1 : Schéma expérimental de PDS en configuration transversale.

de carbone (CCl₄), un solvant qui a la propriété d'avoir un indice de réfraction très sensible à la température et une très faible absorption (indépendante de la longueur d'onde) dans l'infrarouge (IR, gamme de longueurs d'onde dans laquelle cette mesure est faite). Malheureusement, ce produit cancérigène nécessite beaucoup de précautions lors de son utilisation (ventilation, gants, etc). Pour éviter ce problème, le groupe de Princeton a utilisé un produit inerte de la maison 3M, le "Fluorinert" FC-72. Ce produit est très peu volatil, non-toxique, mais il est pour l'instant peu clair si son spectre d'absorption dans IR est plat. Le groupe de Princeton obtient des spectres raisonnables avec ce produit (sans avoir fait d'ailleurs de mesures comparatives avec le CCl₄), alors que des essais à Neuchâtel ont montré une assez forte absorption résiduelle dans l'IR et une distorsion des spectres, par rapport aux mesures avec le CCl₄. Cette divergence pourrait provenir d'une différence de qualité des produits "Fluorinert" utilisés.

Vu les très faibles angles de déflexion à mesurer, il est nécessaire de disposer le système sur une table optique anti-vibration et d'utiliser une détection synchrone (utilisation d'un hacheur optique). Il faut également prendre soin d'éviter les poussières dans le faisceau de mesure, et principalement dans le liquide. En effet, pour augmenter la déflexion, il faut réduire la distance entre l'axe du faisceau de mesure et la surface de l'échantillon; cette réduction ne peut être obtenue que par une réduction du diamètre du faisceau. Plus le diamètre du faisceau va être petit, et plus celui-ci va être perturbé par une poussière le traversant.

La description de PDS ci-dessus, correspond à l'arrangement dit transversal. Il est également possible d'appliquer cette technique dans un arrangement colinéaire, où le faisceau primaire (de pompage) et le faisceau de mesure sont quasi-parallèles et perpendiculaires à la surface de l'échantillon.

Pour ce système optique (dans l'arrangement transversal ou colinéaire), la déflexion est reliée au coefficient d'absorption par la relation suivante^{32,33}:

$$\phi = I_0 P (1 - e^{-\alpha d}) \quad (3.2)$$

où I_0 est l'intensité du faisceau primaire, P une constante dépendante de la géométrie et de l'épaisseur de l'échantillon. Cette formule permet de calibrer très facilement le système. En effet, en choisissant une longueur d'onde où l'absorption est totale, la formule (3.2) se réduit à:

$$\phi = I_0 P \quad (3.3)$$

Seule l'intensité I_0 doit être connue ou mesurée à toutes les longueurs d'onde (au moins de façon relative) pour tenir compte du spectre de la lampe. La limite inférieure de mesure pour l'absorbance est de $\alpha d = 10^{-5}$.

3.1.2 PDS et la densité de défauts

Après avoir décrit la mesure de l'absorption par PDS, nous allons voir ici comment, à partir d'un spectre d'absorption, on peut déterminer la densité de défauts (la densité de liaisons pendantes) dans le matériau. Si on regarde un spectre typique de PDS (cf. figure 3.2), nous remarquons deux zones bien distinctes. Tout d'abord une région exponentielle $\alpha \propto \exp(\hbar\omega/E_0)$, appelée queue d'Urbach, avec une énergie caractéristique E_0 (énergie d'Urbach), puis un épaulement à plus basse énergie. Jackson et al.³⁴ ont proposé d'utiliser l'excès d'absorption

intégré (cf. figure 3.2) comme grandeur pour quantifier la densité de défauts profonds. Cette dernière est ainsi définie par

$$N_s = C_{cal} \int \left(\alpha - \alpha_0 \exp\left(\frac{\hbar\omega}{E_0}\right) \right) dE \quad (3.4)$$

où la quantité

$$\alpha_{ex} = \left(\alpha - \alpha_0 \exp\left(\frac{\hbar\omega}{E_0}\right) \right) \quad (3.5)$$

est appelée excès d'absorption. Cette méthode postule que les transitions optiques peuvent être décrites par un système d'oscillateurs à 2 niveaux avec une énergie moyenne unique³⁵. En utilisant la règle de somme optique

$$C_{cal} = \frac{cnm}{2\pi^2\hbar^2 e_s^{*2}} \quad (3.6)$$

où c est la vitesse de la lumière, n l'indice de réfraction ($n=3.8$ pour a-Si:H), m la masse de l'électron et e_s^{*2} la charge effective du défaut est donné par

$$e_s^{*2} = \frac{9n^2}{(1+2n^2)^2} e^2 f_{0j} \quad (3.7)$$

f_{0j} est la force de l'oscillateur et qui est admise $=1$. Jackson et Amer arrivèrent au résultat

$$C_{cal} = 7.9 \times 10^{15} \text{ défauts cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$$

Ils trouvèrent une excellente corrélation entre les valeurs de densité de défauts obtenue par la formule (3.4) et des mesures de densité de spins par ESR. Le moyen utilisé pour obtenir cette valeur de calibration est toutefois des plus obscurs. En effet, la valeur numérique donnée par Jackson et Amer diffère de plusieurs dizaines d'ordres de grandeur de la valeur obtenue en remplaçant les constantes dans la formule (3.6), et donne ainsi l'impression qu'elle a simplement été obtenue en comparant des mesures ESR et PDS.

Cette comparaison entre ESR et PDS ne peut pas être faite sans précaution, puisque ces deux techniques ne détectent pas les défauts dans le même état. ESR ne voit que les défauts paramagnétiques (occupés par un électron, donc neutres) alors que PDS, étant sensible à toutes les transitions depuis des états occupés vers des états inoccupés, va tenir compte de tous les défauts, quel que soit leur état de charge. D'autre part, l'excès d'absorption défini par Jackson et Amer, ne représente qu'une petite partie de la contribution des défauts profonds à l'absorption (cf. figure 3.2). Cette contribution s'étend bien au delà de la queue d'Urbach, sur un domaine d'énergie du même ordre de grandeur que la largeur de la bande de conduction ou de la bande de valence. Cette contribution est totalement masquée aux plus hautes énergies par l'absorption due aux transitions des états de la bande de valence vers ceux de la bande de conduction. Il est donc d'autant plus surprenant que Jackson et Amer aient obtenu une aussi bonne corrélation entre les densités de spins de ESR et les densités de défauts déterminée par PDS.

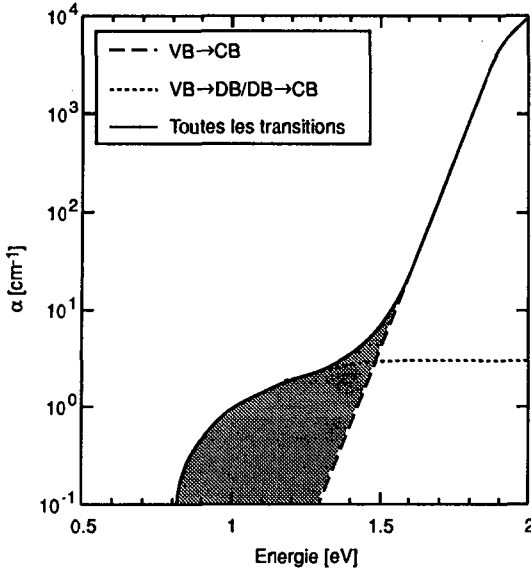


Figure 3.2: Contribution des transitions bande/bande et défauts profonds/bande à l'absorption. La zone ombrée représente l'excès d'absorption intégré, utilisé par Jackson et Amer pour la détermination de la densité de défauts.

L'utilisation de la règle de somme a de plus été critiquée par Li et Paul³⁶, qui ne voient aucune raison physique pour appliquer une théorie de vibration moléculaire à des excitations électroniques; ils prétendent que la règle de somme, qui admet une excitation à un niveau bien défini d'énergie, ne peut pas être appliquée à une large distribution d'états étendus.

Dans la zone où l'absorption est essentiellement contrôlée par les défauts profonds (transitions VB vers DB, ou DB vers CB), on peut exprimer l'absorption en fonction de la densité de défauts profonds par

$$\alpha(E) = C_{cal}(E) N_{dd} \quad (3.8)$$

où le facteur de calibration C_{cal} est une fonction faiblement dépendante de l'énergie (cf. aussi paragraphe 3.7.1). Dans ce domaine du spectre d'absorption, chaque point $\alpha(E)$ peut être utilisé comme mesure de la densité de défauts³⁷. Même si la méthode de l'excès d'absorption est discutable du point de vue physique, elle revient approximativement à déterminer la valeur moyenne de l'absorption entre l'énergie 0 et la queue d'Urbach et permet ainsi de déterminer, au moyen de la relation (3.8) (pour autant que le facteur de calibration soit correct), la densité de défauts. Nous reviendrons de façon plus complète sur la détermination de cette dernière, à partir de spectres d'absorption mesurés par PDS et CPM, à la fin de ce chapitre (paragraphe 3.7).

3.1.3 Que mesure PDS?

Pour répondre à cette question, regardons tout d'abord la figure 3.3, qui représente la densité de défauts en fonction de l'épaisseur d'un échantillon. On remarque que plus un échantillon est mince, plus la densité de défauts mesurée augmente. PDS détecte toutes les contributions à l'absorption provenant de la couche, du substrat et des interfaces. C'est donc une mesure intégrale, qui ne donne généralement pas directement une indication sur le volume, sauf si l'échantillon est très épais (la contribution du volume devient dominante). Si l'on admet que l'échantillon est homogène, on peut facilement, en mesurant au moins 2 échantillons similaires d'épaisseur différente, séparer la contribution du volume des autres contributions qui ne dépendent pas de l'épaisseur (cf. figure 3.4). Pour déterminer l'origine des autres contributions, d'autres analyses ou techniques de mesures sont nécessaires.

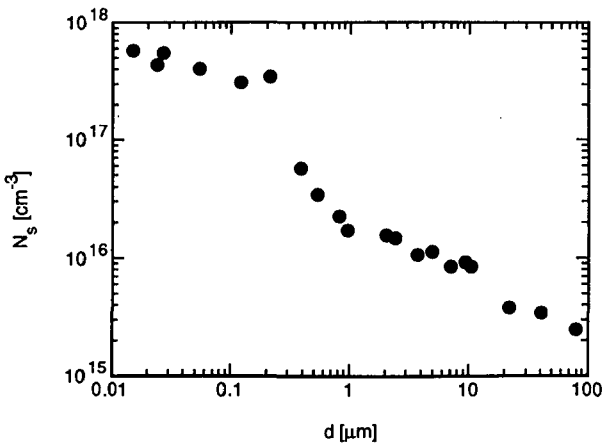


Figure 3.3: Densité de défauts N_s , mesurée par PDS en fonction de l'épaisseur de l'échantillon^{16,38}.

Des analyses des franges d'interférence lors de la mesure du spectre d'absorption par PDS permettent dans certains cas de tirer des conclusions sur le côté de l'échantillon où se trouvent les défauts⁴⁰. Celles-ci indiqueraient une présence importante de défauts distribués sur toute l'épaisseur de l'échantillon; ils ne seraient pas localisés près de l'interface échantillon/substrat ou de la surface. Des comparaisons entre mesures par PDS et CPM⁴¹ faites à Dundee, en situeraient l'origine dans le substrat. L'utilisation de verre Dow Corning 7059 comme substrat engendrerait une contribution non négligeable (du moins pour les échantillons minces) dans l'IR. Hata et al. expliquent ces effets par des inhomogénéités de l'échantillon^{42,43}. Lors de la déposition du silicium amorphe, des défauts sont créés. Ceux-ci, en dehors de l'équilibre thermodynamique, sont recuits pendant le temps de déposition du reste de l'échantillon (à la température $T_{\text{déposition}}$). Après diminution de la température, les défauts sont gelés. Le matériau resté le plus longtemps à la température de déposition (soit déposé en premier, côté substrat) sera le moins défectueux. Nous aurons donc un gradient de défauts s'étendant de la surface vers le substrat. Asano et Stutzmann⁴⁴ ont également montré

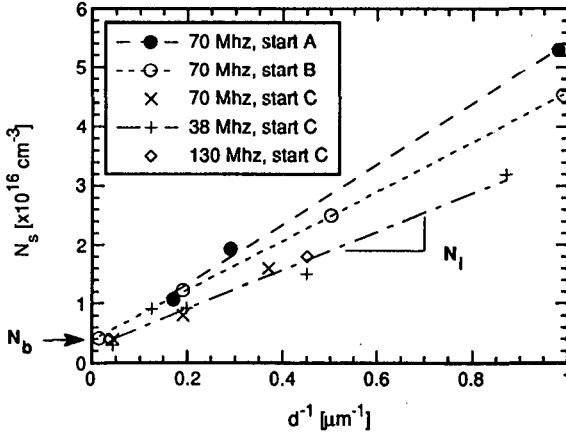


Figure 3.4: Densité de défauts N_s en fonction de l'épaisseur: la pente de la droite correspond à la densité de défauts de surface/interface/substrat N_i alors que la valeur pour $1/d=0$ nous donne la densité de défauts de volume N_b ³⁹. Les différentes pentes correspondent à différentes conditions de plasma pour le début de croissance de la couche ("start").

par une comparaison des franges d'interférence de spectres PDS obtenus par une illumination frontale et une illumination à travers le substrat, que la majorité des défauts d'interface/surface se trouvaient dans une couche de surface d'environ 25 nm d'épaisseur. Nous verrons au chapitre 4, d'autres mises en évidence d'inhomogénéités dans un échantillon, mais cette fois, par des méthodes électriques, qui situeraient ces inhomogénéités à l'interface substrat/a-Si:H. Il n'existe pour l'instant pas de résultats expérimentaux convaincants en faveur de l'une ou l'autre de ces affirmations. Il est très possible que la réalité soit différente d'un échantillon à l'autre, et soit dépendante des différents procédés de déposition.

3.2. Absorption et densité d'états

Un spectre d'absorption est directement relié à la distribution d'états dans un matériau donné. Chaque photon absorbé correspond à une transition d'un électron d'un état occupé à un état inoccupé (on néglige les mécanismes à plusieurs électrons); la probabilité de cette transition est donnée par l'élément de matrice. En connaissant la distribution de densité d'états du matériau (DOS), la moyenne des éléments de matrices en fonction de l'énergie et la fonction d'occupation (qui dépend de la température), on peut calculer le spectre d'absorption.

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ en fonction de la fréquence ω est reliée à la partie imaginaire de la constante diélectrique ϵ_2 par la formule

$$\alpha(\omega) = \frac{\mu\omega}{nc} \epsilon_2(\omega) \quad (3.9)$$

où μ est le coefficient de perméabilité magnétique (égal à 1 pour a-Si:H), n l'indice de réfraction et c la vitesse de la lumière⁴⁵. On en déduit que

$$\alpha(E) = \frac{2\pi E}{nc\hbar} \mathcal{E}_2(E) \quad (3.10)$$

Pour des transitions à un électron, la partie imaginaire de la constante diélectrique est donnée par la relation suivante³ :

$$\mathcal{E}_2(E) = \frac{2}{V} \left(\frac{2\pi e\hbar}{mE} \right)^2 \sum_{\mathbf{c}} \sum_{\mathbf{v}} | \langle \mathbf{c} | \boldsymbol{\eta} \cdot \mathbf{P} | \mathbf{v} \rangle |^2 \delta(E_{\mathbf{c}} - E_{\mathbf{v}} - E) \quad (3.11)$$

avec V le volume, m la masse de l'électron, $\boldsymbol{\eta}$ le vecteur de polarisation de la lumière incidente et \mathbf{P} l'opérateur d'impulsion. $\langle \mathbf{c} |$ sont ici les états non occupés et $| \mathbf{v} \rangle$ les états occupés. En utilisant la relation de commutation des opérateurs

$$\mathbf{P} = \frac{i\hbar}{\hbar} [\mathbf{H}, \mathbf{R}] \quad (3.12)$$

on peut réécrire l'équation 3.11 dans une forme équivalente en utilisant l'opérateur de dipôle \mathbf{R}

$$\mathcal{E}_2(E) = \frac{2}{V} (2\pi e)^2 \sum_{\mathbf{c}} \sum_{\mathbf{v}} | \langle \mathbf{c} | \boldsymbol{\eta} \cdot \mathbf{R} | \mathbf{v} \rangle |^2 \delta(E_{\mathbf{c}} - E_{\mathbf{v}} - E) \quad (3.13)$$

Pour un matériau amorphe et une lumière non polarisée, en tenant compte de la moyenne directionnelle de $| \langle \mathbf{c} | \boldsymbol{\eta} \cdot \mathbf{R} | \mathbf{v} \rangle |^2$, on peut réécrire l'équation (3.13) sous la forme

$$\mathcal{E}_2(E) = \frac{2}{3V} (2\pi e)^2 [\mathbf{R}(E)]^2 \sum_{\mathbf{c}} \sum_{\mathbf{v}} \delta(E_{\mathbf{c}} - E_{\mathbf{v}} - E) \quad (3.14)$$

où

$$[\mathbf{R}(E)]^2 = \frac{\sum_{\mathbf{c}} \sum_{\mathbf{v}} | \langle \mathbf{c} | \mathbf{R} | \mathbf{v} \rangle |^2 \delta(E_{\mathbf{c}} - E_{\mathbf{v}} - E)}{\sum_{\mathbf{c}} \sum_{\mathbf{v}} \delta(E_{\mathbf{c}} - E_{\mathbf{v}} - E)} \quad (3.15)$$

La moyenne $[\mathbf{R}(E)]^2$ est calculée sur toutes les transitions, quelle que soit la conservation du vecteur \mathbf{k} . Dans le silicium amorphe, ce dernier n'est généralement pas conservé contrairement au silicium cristallin. Si l'on impose la conservation du vecteur \mathbf{k} , la valeur moyenne $[\mathbf{R}(E)]^2$ va diminuer; ceci explique les valeurs du coefficient d'absorption plus élevées observées pour le a-Si:H par rapport au silicium cristallin (cf. figure 2.3).

La double somme dans l'équation (3.14) est égale simplement au nombre d'états séparés par l'énergie E , et peut être réécrite en termes de densité d'états occupés $N_{\mathbf{v}}(E)$ et de densité d'états inoccupés $N_{\mathbf{c}}(E)$

$$J(E) = \frac{4}{V^2} \sum_{\mathbf{c}} \sum_{\mathbf{v}} \delta(E_{\mathbf{c}} - E_{\mathbf{v}} - E) = \int N_{\mathbf{v}}(\epsilon) N_{\mathbf{c}}(\epsilon + E) d\epsilon \quad (3.16)$$

$J(E)$ est appelé densité d'états jointe. Nous obtenons finalement

$$\mathcal{E}_2(E) = \text{const } R^2(E) \int N_v(\epsilon) N_c(E+\epsilon) d\epsilon = \text{const } R^2(E) J(E) \quad (3.17)$$

et la relation entre le spectre d'absorption et la DOS :

$$\alpha(E) = \text{const } E R^2(E) J(E) \quad (3.18)$$

ou

$$\alpha(E) = \frac{\text{const}}{E} P^2(E) J(E) \quad (3.19)$$

Pour calculer un spectre d'absorption à partir de cette relation, il nous manque encore une information sur la moyenne des éléments de matrice $P^2(E)$ ou $R^2(E)$. Comme l'a montré Jackson et al.⁴⁶ (à partir de résultats expérimentaux de photo-émission et de photo-émission inverse), la dépendance en énergie de $P^2(E)$ est faible et quasiment constante (à un facteur 2 près) pour la gamme d'énergie 0.5 à 3.4 eV. On peut donc admettre ici que $P^2(E)$ est constant sur le domaine d'énergie qui nous intéresse. Ceci correspond aussi à la formule donnée par Mott et Davis⁴⁷ pour le coefficient d'absorption:

$$\alpha(E) = \frac{1}{E} \frac{8\pi^4 e^2 \hbar a}{n c m^2} J(E) \quad (3.20)$$

avec a étant la longueur caractéristique de décroissance de la fonction d'onde. Nous avons donc

$$\alpha(E) \propto \frac{1}{E}$$

D'autres auteurs, comme Pierz par exemple, utilisent la formule (3.18) où $R^2(E)$ est la moyenne des éléments de matrice du dipôle. Dans la plupart des cas, comme le suggère Pierz⁴⁸, on peut émettre l'hypothèse, en se basant sur la même mesure de Jackson et al.⁴⁶, que

$$E R^2(E) \approx \text{constante}$$

pour une gamme d'énergie allant de 0.6 eV à 3.0 eV. On peut aussi émettre l'hypothèse $R^2(E) \approx \text{const}$ et nous obtenons la relation

$$\alpha(E) \propto E$$

Les arguments en faveur du choix de l'une ou l'autre de ces hypothèses pour l'élément de matrice sont les mêmes que dans le choix d'une "bonne méthode" de détermination de la bande interdite¹⁴: détermination de Tauc (hypothèse $P^2(E) \approx \text{constante}$) ou de Cody ($R^2(E) \approx \text{constante}$). L'hypothèse $R^2(E) \approx \text{constante}$ est séduisante, puisque le vecteur k n'est normalement pas conservé dans le silicium amorphe. Nous pouvons aussi utiliser le compromis $ER^2(E) \approx \text{constante}$ comme l'utilise Pierz. L'hypothèse $P^2(E) \approx \text{constante}$ est généralement la plus utilisée, même si, pour la détermination de la bande interdite, $R^2(E) \approx \text{constante}$ garantit de meilleures approches des valeurs expérimentales. Dans le présent travail, nous avons fait l'hypothèse $P^2(E) \approx \text{constante}$ et nous tenterons de justifier, au moins partiellement, cette décision dans le paragraphe 3.5.4. C'est aussi l'hypothèse retenue par Vanecek et al.^{17,49,50} pour la déconvolution de spectres d'absorption mesurés par CPM.

3.3. Modèle de densité d'états

Pour calculer un spectre d'absorption, il nous manque encore la DOS, qui doit être connue pour une gamme d'énergies, au-dessus et au-dessous du niveau de Fermi, de largeur égale à l'énergie des photons incidents. Les modèles, généralement utilisés dans le cas du silicium amorphe, ont les caractéristiques suivantes :

- une bande de valence et de conduction parabolique (proportionnelle à $\sqrt{\pm E - E_0}$)
- des queues de bandes exponentielles se prolongeant vers le milieu de la bande interdite
- une distribution gaussienne de défauts profonds pouvant être occupés 0,1 ou 2 fois (D^+, D^0, D^-). L'état D^- (occupé 2 fois) est situé à l'énergie de corrélation U plus élevée que l'état D^0 (énergie de corrélation positive).

Ce type de modèle de DOS est le modèle "standard", généralement utilisé par la plupart des auteurs (cf. figure 3.6). Récemment, appliquant le concept du "pool" de défauts⁵¹ (les défauts profonds sont créés à partir d'un réservoir de défauts possibles en fonction de l'équilibre thermodynamique. L'environnement microscopique et la position du niveau de Fermi déterminent la position énergétique des défauts profonds), Schumm⁵² a proposé un modèle avec trois bandes non corrélées de défauts profonds, une bande de défauts neutres, une bande de défauts chargés positivement et une bande de défauts chargés négativement. L'énergie de corrélation dans chacune de ces bandes est admise positive. La nécessité d'introduire un tel modèle reste pour l'instant assez controversée. L'énergie de corrélation U est généralement admise comme étant positive et $U \approx 0.3$ eV. Une énergie $U < 0$ impliquerait que la quasi-totalité des défauts soit dans l'état D^- , ce qui n'est manifestement pas le cas, puisque la densité de défauts mesurée par ESR est comparable à celle mesurée par PDS, du moins pour les échantillons pas trop épais.

Dans le cadre de cette thèse, nous allons conserver le modèle standard de DOS et admettre un niveau de Fermi variable par rapport à la position de ces niveaux profonds; les défauts profonds seront ainsi autorisés à changer leurs occupations et leurs charges. Par commodité, nous allons fixer le point de référence de l'énergie au bord de la bande de conduction : $E_c = 0$ et considérer une fonction de l'occupation à la température $T = 0$ K, et en l'absence de toute lumière.

Pour des états profonds avec une énergie de corrélation différente de 0, la statistique de Fermi n'est plus valable. Comme les défauts peuvent être dans trois états différents D^+, D^0 et D^- , on a une nouvelle statistique avec trois fonctions d'occupation f^+, f^0, f^- ^{53,54}, donnant l'occupation de chaque type de défaut:

$$f^+ = Z^{-1} = \frac{1}{1 + 2 \exp\left(-\frac{E - E_f}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{2E - 2E_f + U}{kT}\right)} \quad (3.21)$$

$$f^0 = Z^{-1} 2 \exp\left(-\frac{E - E_f}{kT}\right) \quad (3.22)$$

$$f^- = 1 - f^+ - f^0 = Z^{-1} \exp\left(-\frac{2E - 2E_f + U}{kT}\right) \quad (3.23)$$

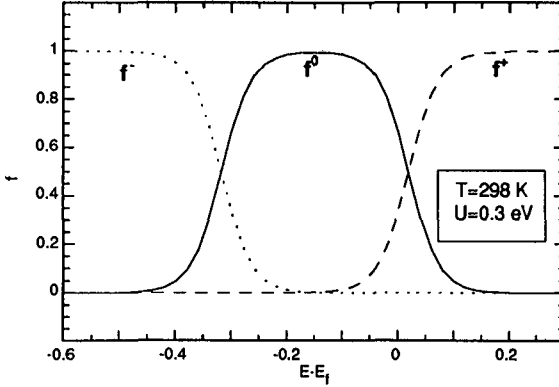


Figure 3.5: Fonctions d'occupation f^+ , f^0 , f^- des défauts D^+ , D^0 et D^- pour une température $T=298$ K et une énergie de corrélation $U=0.3$ eV.

où Z est la fonction de partition du système et U l'énergie de corrélation; un exemple numérique de ces fonctions d'occupation est donné à la figure 3.5. La densité d'états occupés ou inoccupés s'obtient de façon usuelle en multipliant la DOS avec la(les) fonction(s) d'occupation. Il faut toutefois faire attention à distinguer densité de défauts et densité d'états (électrons). Si la densité de défauts totale est indépendante du niveau de Fermi E_f (la forme de la distribution change avec E_f), la densité d'état occupés est dépendante du niveau de E_f .

La simplification $T=0$ se justifie par le fait que la DOS varie peu sur le domaine d'énergie où la fonction d'occupation passe de 0 à 1 (la largeur de la distribution gaussienne de la DOS est ≥ 0.5 eV). On peut donc approcher les fonctions d'occupation par des fonctions en escalier. L'hypothèse, selon laquelle la distribution des états occupés/inoccupés est peu perturbée par l'illumination, est soutenue par des calculs et simulations de Vaillant et Jousse⁵⁵. Pour des taux de génération $G \leq 10^{16}$ cm⁻³s⁻¹, l'occupation est identique à l'occupation en l'absence de lumière. Pour $G > 10^{18}$ cm⁻³s⁻¹, seulement 2% au maximum des défauts neutres D^0 sont transformés en défauts chargés D^+ et D^- .

Pour les hypothèses $T=0$ et occupation identique à l'occupation dans le noir, on peut décrire mathématiquement la DOS (représentée sur la figure 3.6) de la façon suivante:

Bande de conduction (CB):

$$N_{CB}(E) = \frac{N_c}{\sqrt{\epsilon_0}} \sqrt{E + \epsilon_0} \quad \text{pour } E \geq E_c = 0 \quad (3.24)$$

Queue de bande de conduction (CBT):

$$N_{CBT}(E) = N_c \exp\left(\frac{E}{E_{0c}}\right) \quad \text{pour } E_f \leq E < E_c = 0 \quad (3.25)$$

Bande de valence (VB):

$$N_{VB}(E) = \frac{N_v}{\sqrt{\epsilon_0}} \sqrt{|E - E_v - \epsilon_0|} \quad \text{pour } E \leq E_v \quad (3.26)$$

Queue de bande de valence (VBT):

$$N_{VBT}(E) = N_v \exp\left(\frac{-(E - E_v)}{E_{0v}}\right) \quad \text{pour } E_v < E \leq E_f \quad (3.27)$$

Défauts profonds D^+

$$N_{D^+}(E) = \frac{A}{\sqrt{2\pi W^2}} \exp\left(\frac{-(E - E_i)^2}{2W^2}\right) \quad \text{pour } E > E_f \quad (3.28)$$

Défauts profonds D^0

$$N_{D^0}(E) = \frac{A}{\sqrt{2\pi W^2}} \exp\left(\frac{-(E - E_i)^2}{2W^2}\right) = N_{DB}(E) \quad \text{pour } E_f - U < E \leq E_f \quad (3.29)$$

Défauts profonds D^-

$$N_{D^-}(E) = \frac{A}{\sqrt{2\pi W^2}} \exp\left(\frac{-(E - E_i - U)^2}{2W^2}\right) \quad \text{pour } E < E_f \quad (3.30)$$

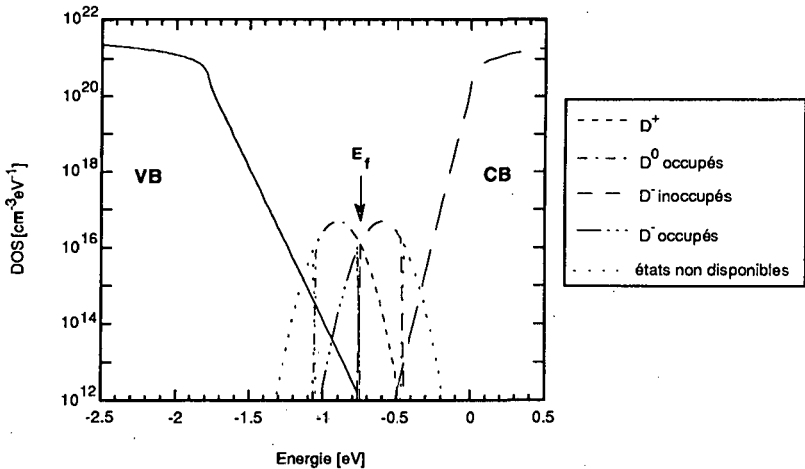
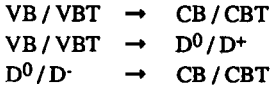


Figure 3.6: Occupation des états profonds dans leurs différents états de charge pour une position du niveau de Fermi donnée. Les états non disponibles correspondent aux états nécessitant une transition de deux électrons (excitation ou capture de 2 électrons).

Si l'on ne considère que des transitions à un électron, nous devons tenir compte des transitions suivantes (représentées sur la figure 3.7):



Le modèle de DOS avec les transitions ci-dessus va nous permettre de reproduire, par ajustement des paramètres (cette procédure va être décrite dans le paragraphe 3.4), tous les spectres d'absorption mesurés par PDS.

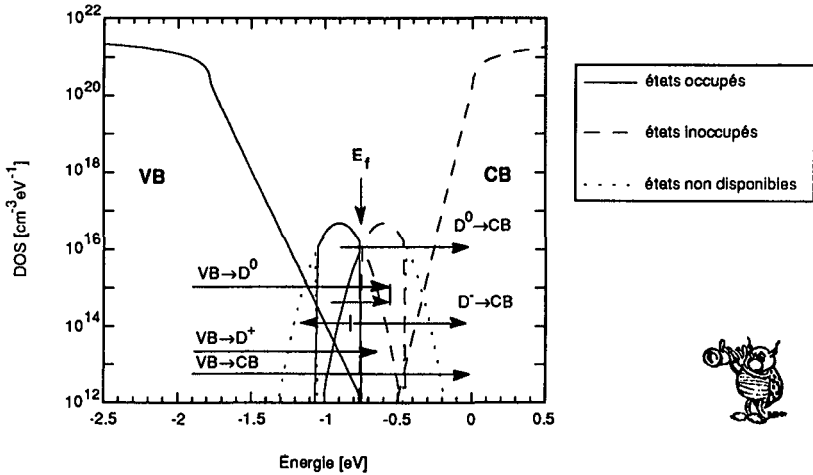


Figure 3.7: Représentation des différentes transitions possibles contribuant à l'absorption (dans le cas de PDS).

Remarquons que, contrairement au modèle décrit par Vanecek et al.¹⁷ ou Curtins et al.¹⁶, N_v et N_c représentent ici la densité d'états aux bords de la bande et non la densité d'électrons libres du modèle de Penn, le bord de bande étant défini par le point de transition entre la queue d'état exponentielle et la bande parabolique. Ce modèle est similaire à celui de Vanecek cité au paragraphe 3.2 pour la déconvolution des spectres CPM, mais tient compte aussi des transitions qui ne sont normalement pas visibles en CPM (transition de la bande de valence vers les défauts profonds, puisque la contribution des trous au photocourant est négligeable). Ce modèle incorpore aussi un niveau de Fermi variable et une distribution gaussienne à largeur fixe de défauts profonds, alors que le modèle de Vanecek approche la distribution des défauts occupés par une distribution gaussienne à largeur et position variables. Contrairement au modèle de Vanecek, le présent modèle tient aussi compte des transitions entre bande de valence et bande de conduction.

3.4. Déconvolution de spectres expérimentaux

Nous avons décrit dans les paragraphes précédents la relation entre la densité d'états et un spectre d'absorption, et comment calculer ce dernier à partir de la DOS. Généralement, du

moins pour l'expérimentateur, le spectre d'absorption est connu (il a été mesuré) et l'information recherchée est la DOS. Il n'y a malheureusement aucun moyen d'obtenir une DOS exacte, connaissant le spectre d'absorption mesuré par PDS. Un modèle de DOS, tel que celui décrit plus haut doit être défini et les différents paramètres variables de celui-ci déterminés par ajustement du spectre d'absorption calculé (à partir du modèle de DOS) au spectre expérimental. Plus le modèle de DOS est proche de la réalité, plus les données expérimentales pourront être approchées de façon satisfaisante. De manière générale, le modèle de DOS présenté ci-dessus permet de reproduire de façon correcte les différents spectres d'absorption mesurés sur le a-Si:H dans différents états (recuit ou dégradé) et pour différentes épaisseurs d'échantillons. Le but de ces déconvolutions sera d'analyser l'influence sur la DOS de l'épaisseur de l'échantillon ou de son état.

3.4.1 Les paramètres et la procédure de déconvolution

La déconvolution des spectres d'absorption va consister à déterminer la valeur de tous les paramètres du modèle de DOS décrit plus haut, en les ajustant de telle manière que le spectre d'absorption $\alpha_{\text{mesuré}}(E)$ mesuré puisse être représenté par

$$\alpha_{\text{calculé}}(E) = \frac{C}{E} \int_{E_f-E}^{E_f} N_v(\epsilon) N_c(E+\epsilon) d\epsilon \quad (3.31)$$

$$\text{avec} \quad N_v(E) = f(E)(N_{VB}(E) + N_{VBT}(E) + N_{CB}(E) + N_{CBT}(E)) + f^*(E-U)N_{DB}(E-U) + f^0(E)N_{DB}(E) \quad (3.32)$$

$$\text{et} \quad N_c(E) = (1-f(E))(N_{VB}(E) + N_{VBT}(E) + N_{CB}(E) + N_{CBT}(E)) + f^*(E)N_{DB}(E) + f^0(E-U)N_{DB}(E-U) \quad (3.33)$$

où f est la fonction de Fermi qui gouverne l'occupation dans les bandes et queues de bande (énergie de corrélation nulle) et f^* , f^0 et f^- les fonctions d'occupation des défauts profonds (3.21) à (3.23) pour $T=0$. Les différents paramètres ont été ajustés de manière à minimaliser la fonction d'erreur suivante:

$$\text{Erreur} = \sum_E (\log(\alpha_{\text{mesuré}}) - \log(\alpha_{\text{calculé}}))^2 \quad (3.34)$$

Un critère d'ajustement par rapport aux moindres carrés du logarithme a été préféré ici, puisque le coefficient d'absorption peut varier de quatre à six ordres de grandeur sur la gamme d'énergie qui nous intéresse.

Comme nous avons 12 paramètres, la question de l'exclusivité des solutions se pose. Penchons-nous tout d'abord sur les zones d'influence de ces paramètres de la DOS pour le spectre d'absorption (mesuré par PDS):

Partie haute du spectre ($E > 1.9$ eV):

- C constante (contenant essentiellement l'élément de matrice, admis constant)
- N_v la densité d'états au bord de la bande de valence
- N_c la densité d'états au bord de la bande de conduction
- ϵ_0 l'origine de la bande parabolique, par rapport au bord de la bande

Pente exponentielle d'Urbach ($1.6 < E < 1.8$ eV):

les paramètres de la partie haute plus

E_{0v} l'énergie caractéristique de la queue de bande de valence

E_{0c} l'énergie caractéristique de la queue de bande de conduction

Partie basse du spectre ($E < 1.5$ eV)

les paramètres de la partie haute plus

A la densité de défauts profonds (intégrale sous la gaussienne)

E_f l'énergie de Fermi

E_i la position du pic de défauts D^0

U l'énergie de corrélation

W la demi-largeur de la distribution gaussienne des défauts profonds

Il nous reste encore

E_v la largeur de la bande interdite

qui va déterminer la position du spectre en énergie.

Comme certains paramètres vont influencer le spectre dans une large mesure (N_c , N_v , E_v , A,...) et d'autres très peu (W ou E_{0c} puisque $E_{0c} < E_{0v}$), on va dans un premier temps limiter un peu le nombre des paramètres variables et utiliser des valeurs raisonnables trouvées dans la littérature pour les paramètres susceptibles d'influencer le moins le spectre d'absorption calculé. Nous pouvons faire le choix suivant:

Les paramètres variables:

C constante (contenant essentiellement l'élément de matrice, admis constante)

$N_c = N_v$ la densité d'états aux bord de la CB et de la VB

ϵ_0 l'origine de la bande parabolique, par rapport au bord de la bande

E_v la largeur de la bande interdite

E_{0v} l'énergie caractéristique de la queue de bande de valence

A la densité de défauts profonds (intégrale sous la gaussienne)

E_f l'énergie de Fermi

Les paramètres fixes:

$E_{0c} = 27$ meV l'énergie caractéristique de la queue de bande de conduction

$E_i = -0.9$ eV la position du défaut D^0

U = 0.3 eV l'énergie de corrélation

$2W = 0.18$ eV la largeur de la gaussienne des défauts profonds

Il peut paraître étonnant de garder E_i fixe et de ne pas tenter de le déterminer. Ce choix est guidé par le fait que ce paramètre ne modifie que la partie la plus basse de la courbe d'absorption qui est souvent entachée d'erreurs de mesure, mal définie et sensible aux effets de surface ou d'interface. Ce paramètre est d'ailleurs plus facile à déterminer en utilisant des spectres CPM, d'où proviennent les valeurs de E_i et W utilisées ici⁵⁶. Ces même problèmes imposent le choix d'une énergie de corrélation U fixe, celle-ci étant tout de même plus facile à estimer que E_i , puisque qu'elle est donnée par la largeur de l'épaule du spectre d'absorption et E_i . Quant à E_{0c} , ce paramètre est quasi-impossible à déterminer et peut prati-

quement être choisi à n'importe quelle valeur plus petite que E_{0v} sans grande modification du spectre. Nous avons donc choisi une valeur typique de la littérature.

Tous les paramètres variables vont être déterminés successivement dans les zones du spectre où leur influence est décisive. Nous commencerons donc par les paramètres influençant la partie haute du spectre, puis la pente d'Urbach en y incluant E_v , pour finir par les paramètres de la partie basse. Tous les ajustements ont été effectués au moyen d'un programme implémentant la méthode numérique dite des "simplex"⁵⁷. Elle offre une simplicité de programmation et une très grande robustesse et ne nécessite aucune connaissance ou calcul des dérivées partielles de la fonction à ajuster. Le programme permet de choisir le ou les paramètres à déterminer (conjointement), ainsi que des possibilités d'impression et de dessin. Le programme a été écrit en Turbo Pascal pour un ordinateur personnel.

3.4.2 Densité de défauts et densité d'états aux bords de bandes

La définition et le choix des paramètres et fonctions décrits précédemment pour la déconvolution sont encore incomplets; nous avons un degré de liberté de trop et une des valeurs suivantes doit être déterminée d'une autre façon:

- C constante qui contient l'élément de matrice
- $N_c = N_v$ la densité d'état au bord de la CB/VB
- A la densité de défauts profonds

C est difficilement quantifiable; on peut prendre des valeurs publiées dans la littérature, mais les imprécisions sur la valeur des éléments de matrice rendent cette approche un peu hasardeuse. Il nous reste le choix entre N_c et N_v qui peuvent être mesurées par des techniques de photo-émission (XPS, Yield Spectroscopy, BIS, cf. paragraphe 2.3 pour les références) et la densité de défauts A qui peut être déterminée, par exemple, par PDS.

Nous allons appliquer les deux dernières approches à l'échantillon représenté sur la figure 3.8 et comparer les valeurs obtenues.

Admettons tout d'abord que la valeur de calibration de PDS donnée par Amer et Jackson est correcte (cf. équation 3.4):

$$C_{cal} = 7.9 \times 10^{15} \text{ défauts cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$$

et donc que la valeur N_s (densité de défauts) vaut A ($A = [D^+ + D^0 + D^-]$). La déconvolution nous donne les valeurs suivantes:

$$C = 1.2 \times 10^{-37} \text{ états}^{-2} \text{ eV}^{-2} \text{ cm}^2$$

$$N_c = N_v \approx 2.5 \times 10^{20} \text{ états cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$$

Ces valeurs de N_c et N_v , bien que similaires à celles publiées par Persans⁵⁸ déterminées par photoconductivité ("dual beam photoconductivity"), sont environ un ordre de grandeur plus basses que la plupart des valeurs trouvées dans la littérature. Hirabayashi⁵⁹ a récemment mesuré par "photomodulation of the photoelectric yield" (une technique particulière de photo-émission):

$$N_v \approx 2.3 \times 10^{21} \text{ états cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$$

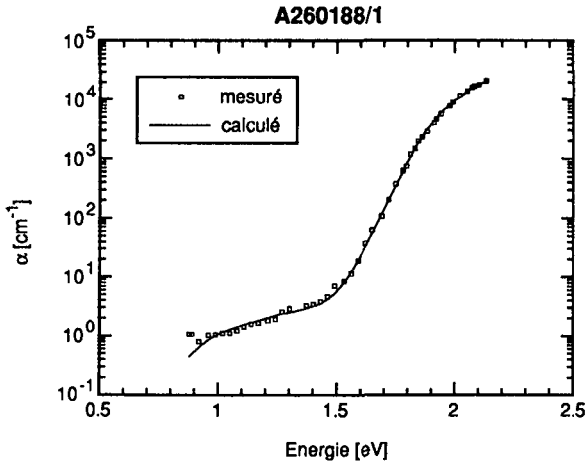


Figure 3.8: Spectre d'absorption (PDS et transmission) d'un échantillon de 4.16 μm d'épaisseur avec le spectre calculé.

Hirabayashi cite également d'autres valeurs de la littérature situées entre 4×10^{20} et 8×10^{21} états $\text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$, obtenues par diverses techniques de mesure ou considérations théoriques. Il faut toutefois faire attention à la position énergétique à laquelle la valeur a été mesurée, qui est généralement le seuil de mobilité. Cela implique des valeurs aux bords de bande (tels que définis dans cette thèse) légèrement plus basses (jusqu'à un facteur d'environ 2-3). Cette valeur impliquerait donc que la constante de calibration de PDS soit

$$C_{\text{cal}} = 8 \times 10^{16} \text{ défauts } \text{cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$$

et donc que la valeur de Jackson et Amer ($C_{\text{cal}} = 7.9 \times 10^{16}$) soit sous-estimée par environ un ordre de grandeur. Récemment Wyrsh et al.⁶⁰, par des comparaisons entre ESR et PDS, ont estimé que la valeur de calibration de PDS était sous-estimée par un facteur 2-4 (cf. aussi paragraphe 3.7), soit une valeur de la constante de calibration égale à

$$C_{\text{cal}} = 2-4 \times 10^{16} \text{ défauts } \text{cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$$

ce qui nous donne pour la densité d'états aux bords de bande

$$N_{\text{v}} = N_{\text{c}} = 5-10 \times 10^{20} \text{ états } \text{cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$$

Quelle que soit la valeur choisie pour N_{c} et N_{v} , cela n'a aucune influence sur les autres paramètres déterminés par déconvolution; il ne s'agit finalement que d'un facteur de calibration du spectre. Pour les déconvolutions suivantes, afin de conserver des valeurs de densité de défauts proches de celles mesurées par PDS, nous utiliserons les valeurs suivantes (à moins que d'autres valeurs ne soient explicitement mentionnées):

$$N_{\text{c}} = N_{\text{v}} = 3 \times 10^{20} \text{ états } \text{cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$$

et pour les échantillons dont la partie haute (déterminée normalement avec un spectromètre optique) ne serait pas mesurée, également

$$C = 1.2 \times 10^{-37} \text{ états}^{-2} \text{ eV}^{-2} \text{ cm}^2$$

3.4.3 Limites et erreurs

Après cette première déconvolution, il faut vérifier que les ensembles de paramètres déconvolués soient uniques, ou répondre à la question du nombre de degrés de liberté du système. Nous avons déjà vu la relation entre la constante, A et $N_c=N_v$. Nous devons donc regarder les relations entre les autres paramètres, qui ont une influence sur le même domaine du spectre d'absorption. Nous avons principalement les groupes de paramètres suivants à tester:

- E_v, E_{0v}, E_{0c}
- E_i, E_f

Pour tester l'exclusivité de la solution, nous allons varier un paramètre dans chacun de ces groupes, le choisir fixe et re-déconvoluer le spectre pour obtenir les nouvelles valeurs des autres paramètres. L'erreur (donnée par la formule (3.34)) entre les spectres calculés et mesurés sera ensuite exprimée en fonction du paramètre variable.

Sans variation de l'énergie caractéristique de la queue de bande de conduction E_{0c} , nous voyons, sur la figure 3.9, que le paramètre E_{0v} est clairement défini (minimum bien marqué pour l'erreur). Si on laisse E_{0c} variable, ce dernier va "jouer le rôle" de E_{0v} qui va être ainsi beaucoup moins bien défini. De plus, l'erreur plus élevée dans ce cas qu'avec E_{0c} fixe indique la présence de minima locaux dans la fonction d'erreur rendant la procédure de déconvolution hasardeuse. Il paraît donc préférable de garder E_{0c} fixe en prenant une valeur raisonnable de

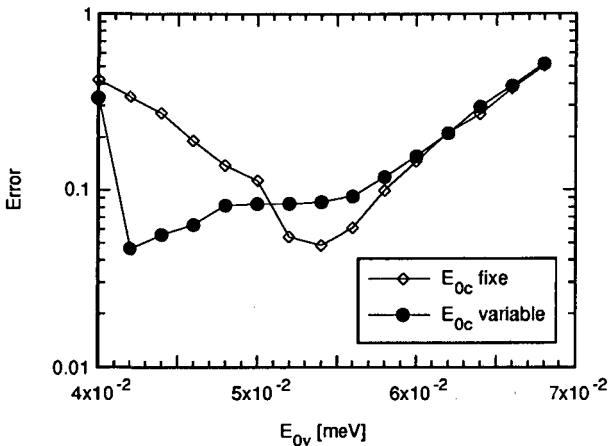


Figure 3.9: Erreur entre les valeurs expérimentales et le spectre calculé en fonction du paramètre de queue de bande E_{0v} pour un paramètre de queue de bande E_{0c} fixe et variable.

la littérature. Comme $E_{0c} < E_{0v}$, le choix de la valeur de E_{0c} n'est pas critique et ne va quasiment pas influencer les autres paramètres.

Dans la plupart des cas, il est illusoire de vouloir déterminer la position des défauts profonds par PDS, puisque nous avons principalement deux types de transitions (VB / VBT $\rightarrow D^0 / D^+$ et $D^0 / D^- \rightarrow CB / CBT$) et que la partie la plus basse du spectre est généralement perturbée par des contributions des défauts de surface/interface/substrat. Néanmoins, comme nous le montre la figure 3.10, la position du niveau de Fermi E_f est relativement bien définie, même lorsque la position de la distribution des défauts n'est pas choisie à une position fixe.

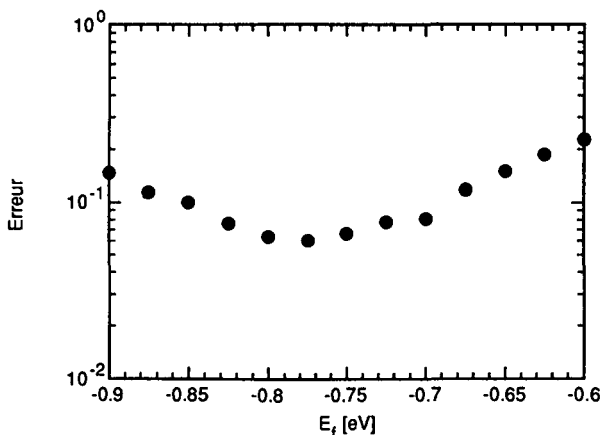


Figure 3.10: Erreur entre les valeurs expérimentales et le spectre calculé en fonction de la position du niveau de Fermi avec une position des niveaux de défauts E_i ajustable.

Nous pouvons déduire de ces calculs d'erreurs (ainsi que des discussions des derniers paragraphes), que seuls les paramètres suivants pourront être déduits par déconvolution de spectres PDS:

- E_v
- E_{0v}
- E_f
- A ou $N_c=N_v$

La possibilité de déterminer seulement quatre paramètres de la DOS ne doit pas être prise comme une limite importante ou un échec de la méthode; c'est plutôt un succès en comparaison de l'analyse standard d'un spectre d'absorption mesuré par PDS, qui ne fournit que la densité de défauts et l'énergie d'Urbach. Cette dernière n'a d'ailleurs pas de signification physique directe comme nous le verrons au paragraphe 3.4.5.

3.4.4 Les hypothèses sur les éléments de matrice

Pour relier l'absorption optique avec la DOS, il est nécessaire de faire des hypothèses sur la variation des éléments de matrice en fonction de l'énergie (cf. paragraphe 3.2). Vu la variation rapide de la DOS dans la zone d'intérêt, en comparaison de la valeur quasi-constante

de l'élément de matrice⁴⁶, on pourrait admettre que ces hypothèses aient peu d'importance sur les valeurs des paramètres trouvées par déconvolution. Le but de ce paragraphe est de tester la sensibilité des différents paramètres au choix de la variation des éléments de matrice en fonction de l'énergie. Nous allons pour les trois hypothèses réalistes suivantes (présentées au paragraphe 3.2)

- 1) $P^2(E) \approx \text{const}$
- 2) $ER^2(E) \approx \text{const}$
- 3) $R^2(E) \approx \text{const}$

comparer les valeurs des paramètres de la DOS obtenues par ajustement, lors d'une déconvolution de l'échantillon A260189/1 (cf. figure 3.8). Ces paramètres sont présentés dans la table 3.1.

	$P^2(E) \approx \text{const}$	$ER^2(E) \approx \text{const}$	$R^2(E) \approx \text{const}$
C	1.18×10^{-37}	1.49×10^{-37}	2.36×10^{-37}
$N_c = N_v$	1.70×10^{20}	1.18×10^{20}	9.78×10^{19}
ϵ_0	0.00454	0.00569	0.0133
E_v	-1.77	-1.77	-1.78
E_{0v}	0.0543	0.0547	0.0520
E_f	-0.759	-0.671	-0.638
A	1.10×10^{-16} (fixe)	1.10×10^{-16} (fixe)	1.10×10^{-16} (fixe)

Table 3.1: Variation des principaux paramètres déterminés par déconvolution pour l'échantillon A260188/1 pour trois hypothèses de variation de l'élément de matrice.

Cette comparaison montre, comme on pouvait s'y attendre, que seuls les paramètres déterminant le spectre sur une large gamme d'énergie, sont influencés par le choix des hypothèses sur les éléments de matrice. Certes, ceci ne nous donne pas plus d'informations quant au "bon" choix à faire. Néanmoins, l'hypothèse $P^2(E) \approx \text{constante}$ fournit les valeurs de densité d'états aux bords de bandes qui sont les plus hautes, et donc le moins en contradiction avec les mesures expérimentales de N_c et N_v (cf. paragraphe 3.4.2). C'est donc cette hypothèse que nous allons retenir pour la suite de ce travail.

3.4.5 Energie d'Urbach et paramètres de queue de bande

L'énergie d'Urbach est généralement utilisée comme moniteur de la qualité d'une couche de a-Si:H; il est couramment admis que cette valeur correspond au paramètre de queue de valence E_{0v} (le paramètre E_{0c} étant négligeable puisque $E_{0v} \approx 2x E_{0c}$), qui dépend du désordre dans le matériau. Nous allons montrer par un exemple que cette hypothèse n'est malheureusement valide que pour les échantillons exhibant une très faible densité de défauts. Pour les échantillons minces, dopés ou certains alliages, seule une déconvolution du spectre va nous permettre de déterminer E_{0v} .

Pour cet exemple, nous allons utiliser les paramètres (trouvés par déconvolution) de l'échantillon A260188/1 en admettant:

$$E_{0v} \approx 50 \text{ meV} \quad \text{et} \quad E_{0c} = 27 \text{ meV}$$

et faire varier N_s entre 5×10^{15} et 5×10^{17} (cf. équation (3.4)). Nous pouvons calculer les spectres d'absorption en utilisant l'équation (3.31) et faire ensuite l'analyse des résultats, comme s'il s'agissait de mesures réelles de PDS, pour en tirer l'énergie d'Urbach E_0 (déterminée sur le domaine d'énergie où la variation de l'absorption paraît exponentielle) ainsi que la valeur E_{0min} (détermination de l'énergie d'Urbach où la pente est maximum). Nous obtenons ainsi les valeurs de la table 3.2.

N_s [cm^{-3}]	E_0 [meV]	E_{0min} [meV]
5×10^{15}	53.3	52.5
1×10^{16}	53.9	53.4
5×10^{16}	56.4	54.9
1×10^{17}	57.6	55.9
5×10^{17}	65.2	63.2

Table 3.2: Valeur apparente de l'énergie d'Urbach calculée en fonction de la densité de défauts N_s pour une énergie caractéristique de la bande de valence de 50 meV.

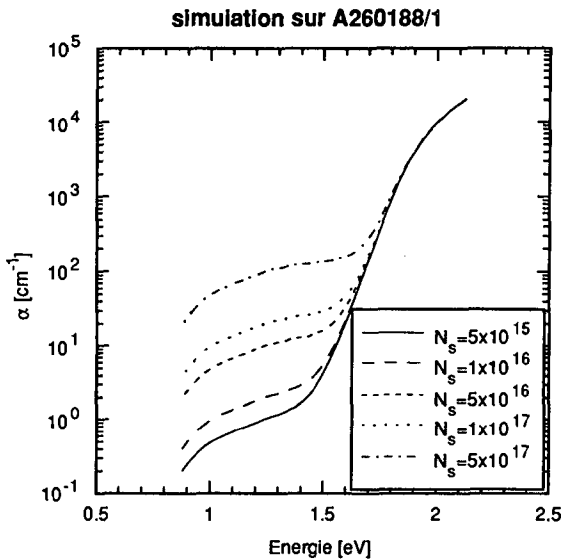


Figure 3.11: Spectres d'absorption calculés pour différentes valeurs de densité de défauts et des paramètres de queue de bande fixes.

De la table 3.2 et de la figure 3.11, nous voyons que l'énergie d'Urbach est clairement dépendante de la densité de défauts. Ceci provient du fait que la contribution des défauts profonds à l'absorption s'étend bien au delà de la queue d'Urbach. De plus, E_0 est généralement déterminée sur un domaine d'énergie étroit (peu de points expérimentaux), et à la fois trop large pour obtenir la valeur minimum de celle-ci. Cela implique qu'une grande prudence doit

être observée dans l'interprétation de mesures de E_0 où ce dernier change (effet de dégradation, mesures en fonction de l'épaisseur ou du dopage, etc). Sans une procédure de déconvolution (même simplifiée, comme l'appliquent Vanecek⁶¹ et Pierz et al.⁶²), la valeur de l'énergie d'Urbach E_0 ne correspond pas directement à l'énergie caractéristique de la queue de bande de valence E_{0v} .

3.5. Densité d'états en fonction de l'épaisseur

Une série de 9 échantillons déposés à Neuchâtel par VHF-GD (les paramètres de déposition sont donnés en annexe) et d'épaisseur entre 0.2 et 21 μm ont été mesurés par PDS, la densité de défauts a été déterminée par la méthode de l'excès d'absorption (cf. paragraphe 3.1.2) et les spectres ont été déconvolués. Nous avons ensuite comparé trois couples de valeurs expérimentales et de paramètres déterminés par déconvolution:

N_s (densité de défauts par l'excès d'absorption)	\leftrightarrow	A (densité de défauts de la DOS)
E_0 (énergie d'Urbach)	\leftrightarrow	E_{0v} (paramètre de CBT)
E_a (énergie d'activation de la conductivité)	\leftrightarrow	$-E_f$ (position du niveau de Fermi)

Sur la figure 3.12, nous voyons la variation de N_s et A en fonction de l'épaisseur. Nous remarquons tout d'abord la décroissance de la densité d'états en fonction de l'épaisseur. Ceci est dû à la sensibilité de PDS aux défauts de surfaces. Plus l'échantillon est épais, plus cette contribution devient petite (comparativement au total des défauts du volume). La densité de défauts pour un échantillon d'épaisseur d est donnée, d'après Curtins et al.¹⁶ de la façon

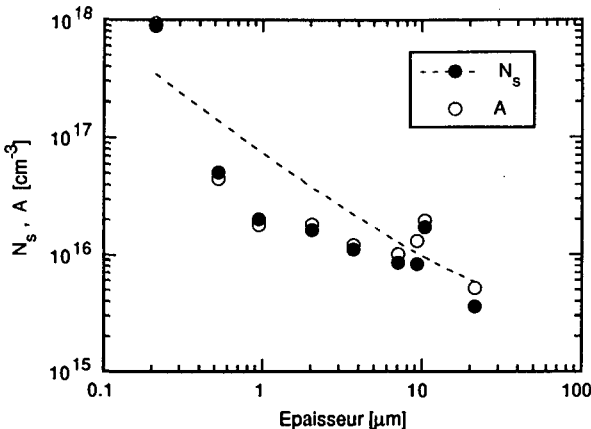


Figure 3.12: Densité de défauts N_s , déterminée par la méthode de l'excès d'absorption avec la constante de Jackson et Amer, et densité de défauts A déterminée par déconvolution pour 9 échantillons de différentes épaisseurs. La ligne hachurée est une approximation des points expérimentaux en utilisant la formule (3.35).

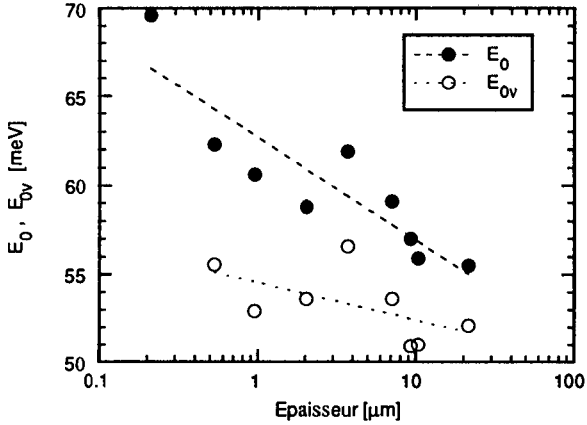


Figure 3.13: Energie d'Urbach E_0 et énergie caractéristique de la queue de bande de valence E_{0v} pour 9 échantillons de différentes épaisseurs.

suivante:

$$N_s(d) = \frac{N_0 d_0}{d} \left(1 - \exp\left(-\frac{d}{d_0}\right) \right) + N_b \quad (3.35)$$

où la densité de défauts de surface/interface/substrat est donnée par $N_s = N_0 d_0$ et où N_b est la densité de défauts de volume.

Le deuxième point important à remarquer est la bonne corrélation entre N_s et A . Ceci pourrait sembler trivial, vu le choix que nous avons fait pour la calibration des déconvolutions (cf. paragraphe 3.4.2); la densité d'états au bord de bande a été choisie de manière à ce que, pour l'échantillon A260188/1 d'une épaisseur de $d=4.2 \mu\text{m}$, la densité de défauts déterminée par l'excès d'absorption intégré en utilisant la constante de calibration de Jackson et Amer soit à peu près égale à A (la densité de défauts du modèle de DOS). Cependant, on a vu au paragraphe 3.1.2 que la méthode de l'excès d'absorption pour la détermination de la densité de défauts est très sujette à critiques. De cette bonne corrélation, pour des échantillons exhibant des densités de défauts N_s et des énergies d'Urbach très variables, nous avons une certaine garantie sur la fonctionnalité de cette méthode d'analyse. Même si elle reste discutable d'un point de vue théorique, la méthode de l'excès d'absorption permet de déterminer correctement la densité de défauts.

La relation entre l'énergie d'Urbach E_0 et l'énergie caractéristique de la queue de bande de valence E_{0v} (déterminée par déconvolution) est présentée sur la figure 3.13. Alors que E_0 diminue fortement avec l'augmentation d'épaisseur, E_{0v} ne varie que très peu. Nous voyons ici clairement l'effet de l'augmentation de E_0 avec la densité de défauts, telle que nous l'avons vue dans un exemple numérique au paragraphe précédent. Le profil de E_0 n'est pas relié à une quelconque modification des queues de bande et nous pouvons admettre que les inhomogénéités observées se résument à un profil de densité de défauts. A ce point, nous ne pouvons rien dire quant à la répartition spatiale de ces défauts.

Finalement, la figure 3.14 nous montre les variations de l'énergie d'activation de la conductivité E_a et de la position du niveau de Fermi E_f en fonction de l'épaisseur. La bonne corrélation entre les deux est une bonne indication de la sensibilité du spectre d'absorption (dans la région de faible absorption; $E < 1.4$ eV pour a-Si:H) aux rapports entre les différents types de défauts (D^+ , D^0 et D^-). L'écart entre E_f et E_a ($-E_f \approx E_a - 0.05$ eV) est peu clair. Il pourrait s'expliquer par une position du seuil de mobilité légèrement au-dessus du bord de bande ou par un déplacement statistique du niveau de Fermi avec la température, puisque que l'énergie d'activation est mesurée à des températures plus élevées que la température ambiante, alors que l'occupation par PDS est mesurée à température ambiante (et en admettant l'occupation à $T=0$ K).

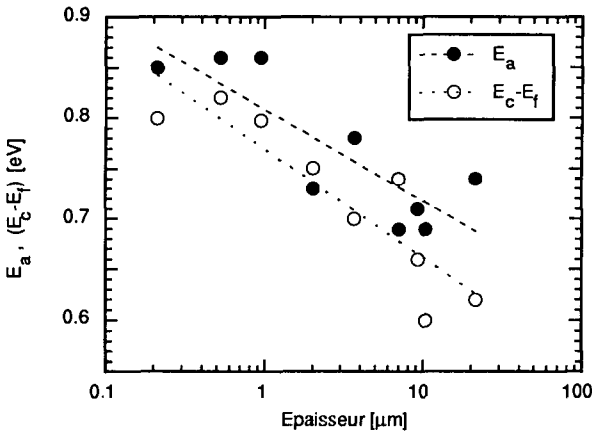


Figure 3.14: Energie d'activation E_a de la conductivité et différence entre le bord de bande et la position du niveau de Fermi pour 9 échantillons de différentes épaisseurs.

3.6. Densité d'états et effet Staebler-Wronski

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, le a-Si:H est sujet à une dégradation induite par la lumière; c'est l'effet Staebler-Wronski (SWE). Celui-ci se caractérise par une forte augmentation de la densité de défauts et, généralement aussi, par un déplacement du niveau de Fermi vers le centre de la bande interdite (éloignement de la bande de conduction). Ces modifications se soldent par une baisse, à la fois de la conductivité et de la photoconductivité. Pour étudier cet effet, il est particulièrement intéressant de recourir aux déconvolutions de spectres d'absorption. En effet, comme l'échantillon étudié est le même, on évite le problème de calibration des spectres (détermination de la constante C dans la formule (3.31)) et on peut ainsi plus facilement comparer les résultats extraits par déconvolution.

Le but ici était de vérifier la corrélation entre la densité de défauts, déterminée par la méthode de l'excès d'absorption intégré, et la valeur extraite par déconvolution (cf. aussi paragraphe précédent), et de déterminer si des changements interviennent dans l'énergie

caractéristique de la queue de bande de valence pendant la dégradation (alors que l'énergie d'Urbach augmente). Enfin, il semblait intéressant d'analyser également le comportement du niveau de Fermi.

Nous avons donc déconvolué ici une série de spectres d'absorption, mesurés par PDS au cours de la dégradation de l'échantillon A170789 de 2.3 μm d'épaisseur. L'illumination a été fournie par une source de lumière blanche filtrée, avec un filtre passe-haut de 645 nm et un filtre à eau (pour éliminer la composante IR du spectre). L'intensité résiduelle était d'environ 500 mWcm^{-2} et la température de l'échantillon, maintenue au moyen d'un flux d'air, d'environ 30-35 $^{\circ}\text{C}$. Pour la déconvolution, la densité d'états aux bords de bande a été ici fixée $10^{21} \text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$ (valeur jugée plus réaliste que celle de 3×10^{20} utilisée précédemment; cf. paragraphes 3.4.2 et 3.7).

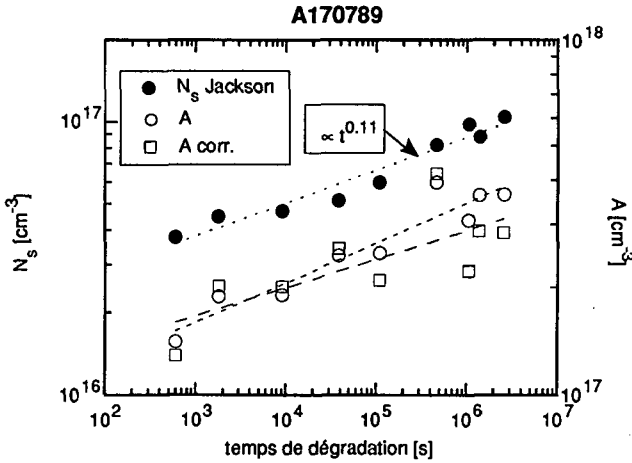


Figure 3.15: Corrélation entre la densité de défauts N_s , déterminée par la méthode de l'excès d'absorption intégré avec la constante de Jackson et Amer, et les valeurs obtenues par déconvolution A et A corr. (cf. texte pour une définition de cette dernière) en fonction du temps de dégradation.

Comme nous pouvons le constater sur la figure 3.15, on obtient une bonne corrélation entre la densité de défauts, déterminée par la méthode de l'excès d'absorption avec la constante de Jackson et Amer, et le paramètre A (densité totale de défauts) déterminé par déconvolution, pendant toute la dégradation et jusqu'à la saturation. "A corr." représente la correction de A en fonction de la calibration des spectres (détermination de la constante C dans l'équation (3.31)):

$$A_{\text{corr}} = A \frac{C(t_{\text{deg}}=0)}{C} \quad (3.36)$$

Cette corrélation valide l'utilisation de l'excès d'absorption intégré (cf. aussi paragraphe précédent) comme mesure de densité de défauts. L'écart entre N_s et A s'explique par le choix de la valeur de DOS au bord de bande $N_c=N_v=10^{21} \text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$. La valeur de l'exposant de la loi de puissance pour l'augmentation de la densité d'états est ici inférieure à la valeur de 1/3

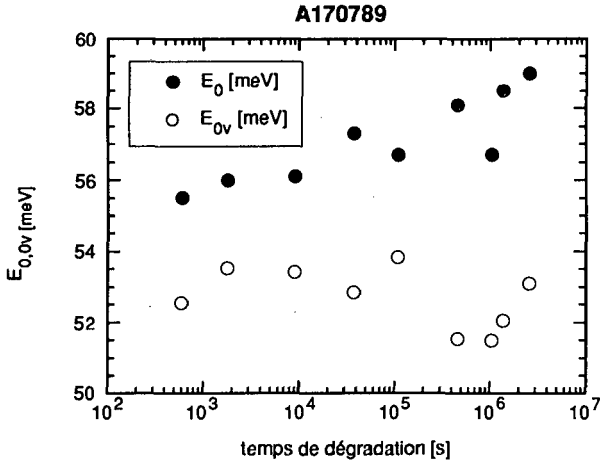


Figure 3.16: Energie caractéristique de la queue de bande de valence E_{0v} , obtenue par déconvolution, et énergie d'Urbach en fonction du temps de dégradation.

donnée par le modèle de Stutzmann pour la dégradation⁶³. Toutefois, comme l'échantillon est relativement mince, une part non-négligeable de la contribution à N_S pendant le début de la dégradation provient des défauts de surface ou d'interface; ceci peut expliquer le faible exposant de la loi de puissance. Une indication de cet effet est donnée par la variation de cet exposant entre le début et la fin de la dégradation.

Pendant la dégradation on observe généralement une augmentation de la valeur de

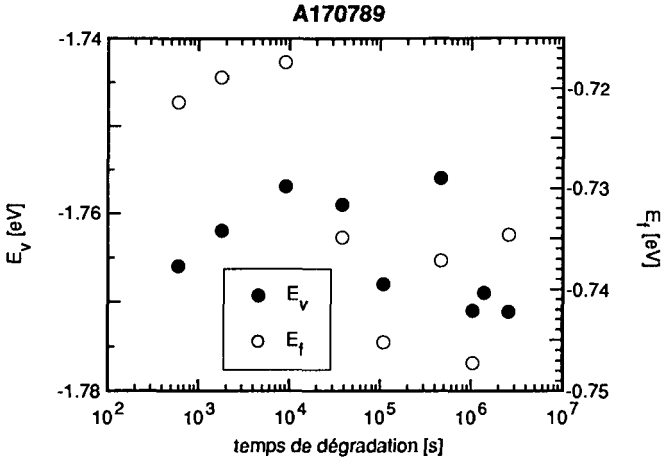


Figure 3.17: Largeur de la bande interdite E_v et position du niveau de Fermi, obtenus par déconvolution, en fonction du temps de dégradation.

l'énergie d'Urbach E_0 (cf. figure 3.16). La question est de savoir si cela résulte de l'augmentation de la quantité de défauts, ou d'une modification des queues de bande (cf. paragraphe 3.4.5 pour une discussion du problème). Le paramètre de queue de bande de valence E_{0v} obtenu par déconvolution ne montre aucune modification significative. Nous pouvons donc estimer que pendant la dégradation, si il y a eu variation de l'énergie caractéristique de la queue de bande, celle-ci devait être ≤ 1 meV.

La DOS n'est modifiée qu'à l'intérieur de la bande interdite par le SWE. Il en résulte, comme nous pouvons le constater sur la figure 3.17, que la largeur de la bande interdite reste constante au cours de la dégradation. On observe généralement un déplacement du niveau de Fermi vers le milieu de la bande interdite pendant la dégradation. C'est également ce que l'on constate sur la figure 3.17. Il faut noter que ces changements sont ici très peu significatifs par rapport aux erreurs expérimentales et imprécisions de la procédure de déconvolution. De plus, la contribution du substrat (et éventuellement des états de surface/interface) à l'absorption dans l'état peu dégradé entraîne un déplacement apparent et similaire du niveau de Fermi.

3.7. Détermination de la densité de défauts

Après ces études de déconvolution, nous pouvons reprendre le problème de la détermination de la densité de défauts, pour les mesures PDS et CPM, lequel a été esquissé au paragraphe 3.1.2. Quelle procédure doit-on adopter pour obtenir des valeurs sûres de densité de défauts? Dans quel état de l'échantillon ces dernières peuvent-elles être déterminées avec précision? Quelles peuvent être les différences entre les mesures par CPM et PDS?

Nous allons discuter trois types de méthodes couramment utilisées pour l'analyse des spectres d'absorption en termes de densité de défauts:

- les déconvolutions
- la méthode de l'excès d'absorption intégré proposée par Jackson et Amer
- l'utilisation de la valeur de l'absorption α à une énergie choisie.

et montrer leurs avantages et désavantages. Nous présenterons finalement une méthode simple de détermination de la densité de défauts et discuterons les conditions nécessaires pour obtenir des valeurs correctes et comparables d'après des mesures de spectres par PDS et CPM.

3.7.1 Les méthodes de détermination de la densité de défauts

Les méthodes de déconvolutions, telles que celle décrite dans ce chapitre, ou celle de Vanecek et al.^{17,49,50} (pour CPM) sur laquelle la première est basée, permettent de déterminer avec précision la densité de défauts. Toutes les procédures de déconvolution appliquées aux spectres de PDS nécessitent certaines connaissances de la DOS. Pour CPM en revanche, Pierz et al.⁶⁴ et Jensen⁶⁵ (dans une version plus élaborée) ont montré qu'une connaissance de la DOS n'était pas nécessaire. Avec seulement l'hypothèse d'une forte décroissance de la densité d'états dans la bande interdite, la DOS peut être déterminée par différenciation du spectre d'absorption. Ces différentes méthodes de déconvolution sont cependant peu adaptées à des mesures courantes de densités d'états.

La méthode de l'excès d'absorption intégré (décrite au paragraphe 3.1.2, équation (3.4)) permet aussi de déterminer la densité de défauts N_s pour les mesures de CPM. Dans ce cas, une constante de calibration différente de celle donnée par Jackson et Amer doit être utilisée.

Le groupe de Princeton a déterminé, au moyen de comparaisons avec des mesures de densité de spins par ESR, la constante de calibration suivante pour CPM⁶⁶

$$C_{cal} = 1.9 \times 10^{16} \text{ défauts cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$$

alors que la valeur pour PDS donnée par Jackson et Amer est $C_{cal} = 7.9 \times 10^{16}$ défauts $\text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$. Le facteur 2 de différence entre ces deux constantes de calibration est donné par la sensibilité des deux techniques de mesures (PDS et CPM) aux différentes transitions optiques. Alors que PDS est sensible à toute les transitions optiques, CPM n'est sensible qu'à celles contribuant au courant. Comme la mobilité des trous est beaucoup plus faible que la mobilité des électrons dans le a-Si:H intrinsèque, et que la mesure est faite en mesurant la photoconductivité secondaire (pas de contact bloquant), la contribution des trous au courant est négligeable. CPM est donc presque exclusivement sensible aux transitions de la bande de valence vers les défauts profonds non-occupés, soit à la moitié de toutes les transitions possibles. Comme nous l'avons vu au paragraphe 3.1.2, la méthode de l'excès d'absorption intégré est sujette à critiques, même si elle permet de mesurer correctement la densité de défauts (cf. paragraphes 3.5 et 3.6). Le problème principal de cette méthode est la détermination pratique de l'excès d'absorption. Il est parfois très difficile d'éviter des contributions à l'excès d'absorption non désirées près de la queue d'Urbach. Si l'échantillon est très dégradé, ou dopé, la queue d'Urbach peut être malaisée à déterminer (pas ou très court domaine où l'absorption décroît exponentiellement avec l'énergie). D'autre part, si l'échantillon est mince, la présence de franges d'interférence rend à la fois la détermination de la queue d'Urbach et l'intégration de l'excès d'absorption difficile. Cette méthode est donc moins évidente à appliquer qu'elle ne paraît.

Comme la DOS dans la bande de conduction, respectivement bande de valence, est pratiquement constante par rapport à la DOS dans la zone des défauts profonds, on peut exprimer, en utilisant l'équation (3.19), l'absorption dans la zone de basses énergies comme étant

$$\alpha(E) = C(E) N_{dd} \quad (3.37)$$

où $C(E)$ est une fonction faiblement dépendante de l'énergie; chaque point $\alpha(E)$ est donc relié à la densité de défauts profonds N_{dd} ³⁷. En choisissant une énergie de référence E_{ref} , on détermine ainsi la densité de défauts par

$$N_{dd} = C_{cal}(E_{ref}) \alpha(E_{ref}) \quad (3.38)$$

Le groupe de Harvard⁶⁷ a été le premier à utiliser l'absorption à une énergie ($E_{ref}=1.2$ eV) comme mesure de la "qualité du matériau", sans toutefois la relier explicitement à une densité de défauts. Pierz (groupe de Marburg) a proposé d'utiliser le point d'intersection entre la contribution des défauts profonds à l'absorption, et la queue d'Urbach (plus précisément la contribution à l'absorption des transitions queue de bande de valence à queue de bande de conduction)⁶⁸ (cf. les figures 3.19 et 3.20). Cette méthode consiste donc à prolonger, sur le spectre d'absorption, l'épaule de basse énergie (qui représente les transitions des défauts profonds vers la bande ou vice-versa) vers les plus hautes énergies. Lorsque la valeur d'absorption sur ce prolongement vaut la moitié de l'absorption mesurée, on obtient l'énergie E_{ref} où la contribution des défauts profonds vaut exactement la contribution des queues de bandes. Ceci nous permet également de déterminer la "véritable" énergie d'Urbach (sans la

contribution des défauts profonds), qui est alors à peu près égale à E_{ov} . La densité de défaut est alors estimée par⁶⁹:

$$N_{dd} = C_{cal} \alpha(E_{ref}) \quad (3.39)$$

avec

$$C_{cal} = 10^{16} \text{ états cm}^{-2}$$

Le groupe de Princeton⁷⁰ a quant à lui suggéré de prendre l'absorption au maximum de l'excès d'absorption. Ces deux dernières options (de Pierz et du groupe de Princeton) ne résolvent toutefois pas le problème de la détermination de la queue d'Urbach (que nous avons avec la méthode de l'excès d'absorption); de plus, la valeur de la densité d'états est dépendante de la détermination de la queue d'Urbach (et de sa pente)! Il nous paraît ainsi préférable de choisir un autre point, plus bas en énergie, qui ne soit pas influencé par des contributions queues de bandes à l'absorption. Nous allons voir au paragraphe suivant quelle énergie de référence semble la plus appropriée à la détermination de la densité de défauts.

3.7.2 Spectres d'absorption et énergie de référence

On peut diviser un spectre d'absorption (de PDS ou CPM) en quatre régions distinctes (cf. figure 3.18):

- I) le spectre d'absorption reflète l'élargissement du niveau des défauts profonds (demi-largeur de la distribution gaussienne des défauts profonds)
- II) le spectre d'absorption reflète exclusivement les contributions des défauts profonds et celles-ci sont proches de leurs maxima
- III) la contribution à l'absorption par les transitions queue de bande à queue de bande devient non négligeable par rapport à la contribution des défauts profonds
- IV) la contribution des défauts profonds est complètement masquée par les transitions bande à bande.

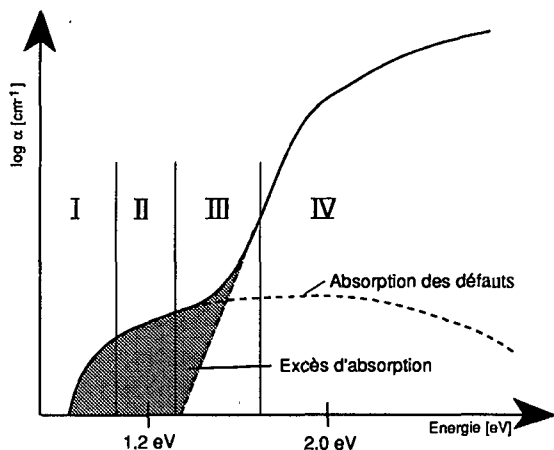


Figure 3.18: Représentation schématique d'un spectre d'absorption de PDS (ou CPM) avec la contribution correspondante des défauts profonds.

Il apparaît clairement que seul la région II est à même de fournir un point de référence utilisable pour la détermination de la densité de défauts.

On peut admettre que chaque point de l'absorption de la région 2 peut servir comme point de référence. La limite inférieure de cette région est donnée par $E_{\min} \approx E_i + (W+D)$, où W est la demi-largeur de la distribution gaussienne, E_i sa position (cf. paragraphe 3.3 et 3.4.1) et D l'élargissement du pic de transition dû à l'excitation thermique; $D \approx 0.1$ eV à température ambiante⁷¹.

Pour CPM, les spectres d'absorption sont très dépendants du niveau de Fermi E_f . Ainsi pour obtenir une valeur correcte de la densité de défauts, les échantillons doivent être mesurés dans un état bien défini; nous discuterons ce problème en détails au paragraphe suivant. La dépendance des spectres en fonction de E_f est exposée sur la figure 3.19, où nous avons calculé des spectres d'absorption, à l'aide de l'équation (3.31), pour plusieurs valeurs de E_f , en ne tenant compte que des transitions aboutissant à un niveau au-dessus de E_c (c'est-à-dire en intégrant seulement de $E_c - E$ à $E_f + E$). Quelque soit la méthode d'analyse des spectres utilisée, on s'aperçoit que, si la position de E_f n'est pas connue, les densités d'états déterminées peuvent être très différentes de leurs valeurs réelles. Cela est également vrai pour les procédures de déconvolution qui, soit négligent complètement le problème du niveau de Fermi (cas de Pierz et al. ou de Jensen), soit approchent simplement la distribution d'états occupés par une distribution gaussienne (cas de Vanecek et al.). C'est aussi le cas pour la procédure décrite dans cette thèse, qui est incapable de déterminer le déplacement E_f par manque de sensibilité (les variations sur la forme du spectre sont trop faibles en CPM pour être déterminées; cf. aussi l'exemple de la figure 3.19), et donc, de fournir une valeur de densité d'états corrects si

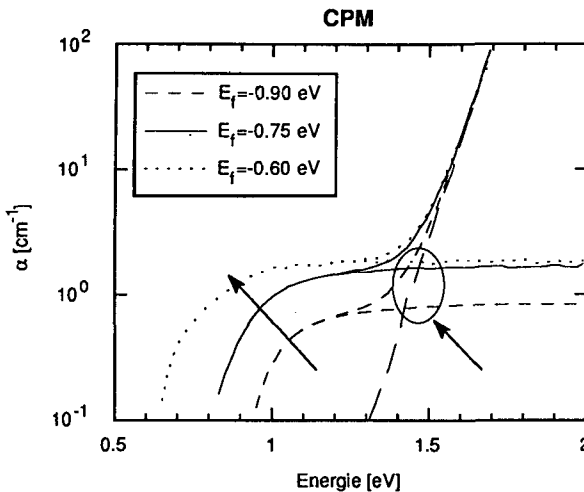


Figure 3.19: Spectres d'absorption de CPM calculés pour 3 différentes valeurs du niveau de Fermi E_f . Les flèches indiquent les modifications du spectre pour une augmentation du niveau de Fermi et la zone d'influence pour la méthode de Pierz (cercle).

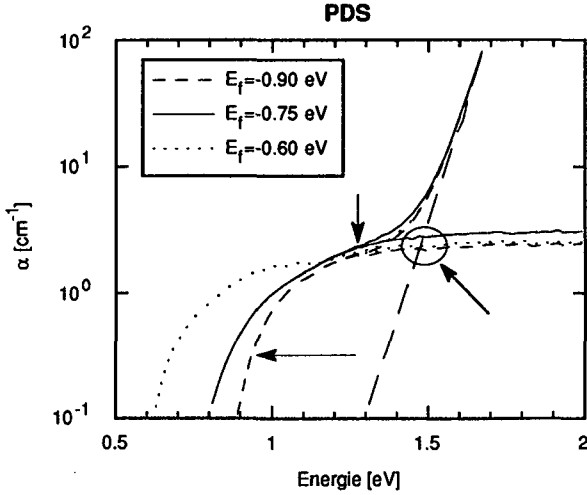


Figure 3.20: spectres d'absorption de PDS calculés pour 3 différentes valeurs du niveau de Fermi E_f . Les flèches indiquent les modifications du spectre pour une augmentation du niveau de Fermi et la zone d'influence pour la méthode de Pierz (cercle).

la position de E_f n'est pas connue.

Pour PDS, comme nous pouvons le voir à la figure 3.20 (pour des spectres calculés au moyen de l'équation (3.31)), les spectres d'absorption sont relativement peu dépendants de la position du niveau de Fermi E_f ; seule la pente dans la région II change avec celle-ci. L'excès d'absorption intégré est également presque indépendant de la position de E_f , puisque le mouvement de celui-ci vers de plus hautes énergies ne fait que de "remplacer" des transitions de la bande de valence vers les défauts inoccupés par des transitions des défauts occupés vers la bande de conduction (ou vice-versa si le déplacement est opposé). Par contre si l'on utilise l'énergie de référence proposée par Pierz (ou celle proposée par le groupe de Princeton), on voit que la densité d'états, que l'on va déduire en utilisant la formule (3.39), peut dépendre considérablement de la position de E_f . Si l'énergie de référence est choisie correctement, on voit que l'on peut minimiser les effets du déplacement de E_f . Ce point optimal de référence se trouve approximativement entre la contribution à l'absorption des transitions de la bande de valence vers les états non occupés et la contribution des transitions des défauts occupés vers la bande de conduction. Ce point optimal doit être corrigé pour tenir compte de la largeur de la distribution gaussienne des défauts et de la forme parabolique de la DOS dans les bandes. On peut estimer cette énergie de référence optimale $E_{ref}^{optimal}$ à

$$E_{ref}^{optimal} \approx E_g - (E_c - E_f) + W + 0.1 \quad (3.40)$$

où E_g est la largeur de la bande interdite. Pour le a-Si:H intrinsèque, avec $E_g \approx 1.75$ eV, $E_c - E_f \approx 0.75$ et $W \approx 0.1$ eV, on obtient $E_{ref}^{optimal} \approx 1.2$ eV.

La détermination de la densité de défauts profonds N_{dd} à partir de l'absorption déterminée à une énergie de référence ($E_{ref}=1.2$ eV pour le a-Si:H intrinsèque) présente, grâce à sa simplicité et à sa faible sensibilité à la valeur de l'énergie d'Urbach ou au mouvement du niveau de Fermi, des avantages indéniables sur les autres méthodes d'analyse. Si l'échantillon est suffisamment épais pour ne pas induire de franges d'interférence dans le spectre d'absorption, on peut se contenter de déterminer N_{dd} en mesurant l'absorption à une seule énergie (plus un point à haute énergie pour calibrer la mesure).

3.7.3 Calibration de la densité de défauts

Afin d'obtenir une valeur absolue de N_{dd} , il faut encore déterminer le facteur de calibration C_{cal} de l'équation (3.39). Nous avons donc besoin d'une technique supplémentaire qui mesure la quantité de défauts profonds de façon absolue avec une précision suffisante et, de prendre soin que les mêmes défauts soient mesurés par cette technique (utilisée pour la calibration) et PDS (ou CPM).

Une des techniques de mesure possibles est ESR. Comme ESR n'est sensible qu'aux défauts dans l'état paramagnétique (D^0), il faut prendre soin à ce que la majorité des défauts de l'échantillon soient dans cet état. L'astuce ici consiste à prendre un échantillon dans un état fortement dégradé par la lumière, ce qui nous permet d'assurer les différents points suivants:

- Comme de nouveaux défauts ont été créés lors de la dégradation, on a l'assurance que l'absorption des défauts et le signal ESR ont la même origine.
- Comme lors de la dégradation, la majorité des défauts créés sont dans l'état neutre (le niveau de Fermi a tendance à se fixer au minimum de la densité d'états, soit entre les états D^0 et D^-), PDS et ESR vont mesurer la même densité de défauts; d'autre part les effets de niveau de Fermi seront minimisés pour les mesures de CPM. Il n'existe pas d'évidence claire de cet effet, mais c'est une hypothèse admise par la très grande majorité des auteurs, qu'ils soient partisans du modèle du "pool" de défauts⁷² ou du modèle de DOS standard. Cette hypothèse est soutenue par les cinétiques de création de défauts mesurées par PDS, CPM ou ESR comparables, et par les observations du déplacement du niveau de Fermi pendant la dégradation.
- En augmentant considérablement la densité de défauts avec la dégradation, on élimine presque complètement la somme des contributions d'interface, de surface et de substrat qui dominent généralement dans les mesures de PDS ou ESR (pour les échantillons dont l'épaisseur $d \leq 2 \mu m$).

L'hypothèse cruciale est ici le rapport entre défauts chargés et neutres. Si l'énergie de corrélation $U \geq W$ (la demi-largeur de la distribution gaussienne de défauts profonds), la superposition des distributions d'états D^0 et D^- sera faible. Dans ce cas, au moins 50% des états seront dans l'état neutre et, CPM, PDS et ESR mesureront sensiblement la même densité de défauts. Ayant déterminé la constante de calibration C_{cal} , on peut l'appliquer pour tout autre état de l'échantillon (en faisant attention tout de même à E_f pour des mesures de CPM), ou à d'autres échantillons similaires en terme de dopage (position de E_f semblable) ou de largeur de la bande interdite.

Une autre possibilité de calibration est d'utiliser la procédure de déconvolution décrite dans cette thèse. En connaissant la valeur de la densité d'états aux bords de bandes, on peut, par déconvolution d'un spectre d'absorption, obtenir la densité de défauts profonds (cf. para-

graphe 3.4.2) et le facteur de calibration. Par ce biais, on évite les problèmes d'occupation des défauts, ou d'origine des signaux mesurés, mais on a les erreurs liées au choix du modèle de DOS.

On peut également utiliser toute mesure déterminant la densité d'états sur une gamme d'énergie donnée et certaines hypothèses sur la forme de la DOS pour déterminer la constante de calibration C_{cal} . Quelle que soit la technique choisie, la précision de N_{dd} sera donnée principalement par la précision de C_{cal} ; la précision de mesure de l'absorption de PDS ou CPM n'est généralement pas l'élément limitant.

Pour pouvoir comparer les facteurs de calibration de PDS et CPM, on va exprimer la densité de défauts profonds N_{dd} pour une valeur de $\alpha(E_{ref}=1.2 \text{ eV})= 1 \text{ cm}^{-1}$ pour CPM et de $\alpha(E_{ref}=1.2 \text{ eV})= 2 \text{ cm}^{-1}$ pour PDS. Le facteur 2 vient du fait que la contribution des trous au courant est négligeable en CPM (pour la photoconductivité secondaire!) (cf. aussi discussion au paragraphe 3.7.1) et, cela nous permet de comparer directement les facteur de calibration obtenus pour CPM et PDS. Si l'on applique les différentes méthodes d'analyse décrites ci-dessus à différents échantillons dégradés on obtient les relations entre $\alpha(1.2 \text{ eV})$ et N_{dd} de la table 3.3.

$\alpha(1.2 \text{ eV})$ (technique)	Méthode de calibration	N_{dd} [cm^{-3}]	Remarques	Référence (groupe, Université)
1 cm^{-1} (CPM)	ESR	5×10^{16}	a)	SERI, Prague ⁷³
1 cm^{-1} (CPM)	Déconvolution	2×10^{16}	a)	Prague ^{17,49,50}
1 cm^{-1} (CPM)	ESR+LESR	1.5×10^{16}	b)	Kanazawa ⁷⁴
1 cm^{-1} (CPM)	Déconvolution	3×10^{16}	a),c)	Neuchâtel, présente thèse
1 cm^{-1} (CPM)	ESR	1.5×10^{16}	a)	Marburg ^{68,69}
1 cm^{-1} (CPM)	Excès d'absorption, ESR	1.3×10^{16}	a)	Princeton ^{66,70}
1 cm^{-1} (CPM)	Mesures de capacité	1.5×10^{15} à 6×10^{15}	b),d)	Harvard ⁶⁷
2 cm^{-1} (PDS)	Excès d'absorption	1.2×10^{16}	c)	Xerox ³⁴
2 cm^{-1} (PDS)	Déconvolution	2.3×10^{16}	c)	Neuchâtel, présente thèse

Table 3.3: *Résumé des relations entre l'absorption à 1.2 eV et la densité de défauts profonds N_{dd} en utilisant différentes procédures de calibration, publiées dans la littérature, appliquées à a) un échantillon dégradé de $2.3 \mu\text{m}$ d'épaisseur de Glasstech Solar INC, c) divers échantillons dégradés déposés à Neuchâtel. b) et d) ont été déduites de la littérature; d) admet aussi une densité de DOS constante entre les queues de bandes.*

Nous voyons que les relations entre N_{dd} et $\alpha(1.2 \text{ eV})$ exposées sur la table 3.3 diffèrent par plus d'un ordre de grandeur. Une étude récente⁶⁰ faite par les groupes de Prague, Neuchâtel et SERI (Solar Energy Research Institute), en comparant $\alpha(1.2 \text{ eV})$ et N_{dd} sur une série d'échantillons dégradés (jusqu'à la saturation), a donné des relations variant dans les limites beaucoup plus restreintes suivantes (cf. table 3.4):

$$\left. \begin{array}{l} \alpha_{\text{CPM}}(1.2 \text{ eV}) = 1 \text{ cm}^{-1} \\ \alpha_{\text{PDS}}(1.2 \text{ eV}) = 2 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right\} \leftrightarrow 2.4 \cdot 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$$

Cette fourchette beaucoup plus étroite pour les valeurs de calibration de la densité de défauts est probablement à relier avec des états beaucoup mieux définis des échantillons (état dégradé proche de la saturation); la relativement haute densité de défauts de ces échantillons dégradés diminue aussi considérablement les problèmes et imprécisions des mesures CPM, PDS ou ESR. Cette méthode mérite d'être étudiée plus en détail et appliquée à d'autres matériaux (matériaux dopés, alliages).

Echantillon	Epaisseur [μm]	$\alpha(1.2 \text{ eV}) [\text{cm}^{-1}]$ (technique)	$N_{dd} [\text{cm}^{-3}]$	Méthode de calibration	facteur de calibration
Glasstech	2.3	1.67 (CPM)	8.2×10^{16}	ESR	5×10^{16}
"	"	1.67 (CPM)	5.4×10^{16}	déconvolution	3×10^{16}
Glasstech	2.0	1.9 (CPM)	6.6×10^{16}	ESR	3.5×10^{16}
SERI	2.1	0.6 (CPM)	1.8×10^{16}	déconvolution	3×10^{16}
Neuchâtel	3.2	7.2 (CPM)	1.8×10^{17}	ESR	2.4×10^{16}
"	"	12.3 (PDS)	"	"	2.9×10^{16}

Table 3.4: $\alpha(1.2 \text{ eV})$ et densité de défauts profonds N_{dd} déterminée par ESR ou déconvolution (en prenant $N_c = N_v = 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$) pour différents échantillons dégradés. Le facteur de calibration est donné pour $\alpha_{\text{CPM}}(1.2 \text{ eV}) = 1 \text{ cm}^{-1}$ et $\alpha_{\text{PDS}}(1.2 \text{ eV}) = 2 \text{ cm}^{-1}$.

3.8. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons montré que l'analyse de spectres d'absorption est un moyen original d'obtenir plus d'informations sur la DOS d'un film de a-Si:H. Alors que jusqu'ici, seules des déconvolutions de spectres d'absorption mesurés par CPM avaient été réalisées, nous avons montré que des procédures similaires pouvaient être appliquées aux spectres mesurés par PDS. Malgré le nombre de transitions plus élevé contribuant au spectre d'absorption dans le cas de PDS (par rapport à CPM), plusieurs paramètres importants de la DOS (E_{0v} , A , E_v et E_f) peuvent être déterminés sans ambiguïté.

Nous avons principalement soulevé les points suivants:

- La déconvolution de spectres mesurés par PDS permet de déterminer en plus de la densité de défauts, la valeur de l'énergie caractéristique de la queue de bande de valence, la largeur de la bande interdite et la position du niveau de Fermi.
- L'énergie d'Urbach n'est pas reliée sans ambiguïté à l'énergie caractéristique de la bande de valence; elle est également liée à la densité de défauts. L'utilisation de l'énergie d'Urbach comme mesure du désordre dans un échantillon doit se faire avec circonspection.
- Un élément de matrice $P^2(E) \approx \text{constante}$ est l'hypothèse fournissant des valeurs de paramètres pour un modèle de DOS standard les plus compatibles avec les

valeurs mesurées de densités d'états aux seuils de mobilité (par opposition à $R^2(E) \approx \text{constante}$).

- La valeur de la constante de calibration de Jackson et Amer pour la détermination de la densité de défauts par le méthode de l'excès d'absorption est incompatible avec les densités d'états mesurées aux bords de bandes (ou aux seuils de mobilité).
- La détermination de la densité de défauts N_{dd} en utilisant la valeur d'absorption α à 1.2 eV (pour le a-Si:H intrinsèque) est une méthode aisée et sûre. De nouvelles comparaisons entre des mesures ESR, PDS et CPM ont donné des valeurs de N_{dd} plus élevées, par un facteur 2-4, que les valeurs déterminées par la méthode de l'excès d'absorption intégré et la constante de Jackson et Amer.

4. La mesure de temps-de-vol (TOF)

Dans ce chapitre, nous allons présenter en détail la technique de mesure de temps-de-vol (TOF) dans une configuration en sandwich. Cette technique, développée par Spear⁷⁵ permet de mesurer plusieurs paramètres de transport électrique comme la mobilité ou le produit mobilité-temps de vie, de façon indépendante pour les deux types de porteurs (électrons et trous). Divers raffinements de cette technique peuvent également fournir des informations sur le champ interne d'une diode ou sur la densité d'états électroniques dans la bande interdite.

Nous allons tout d'abord exposer son principe, ses bases théoriques, et les modèles utilisés pour l'interprétation de ses résultats. Dans un deuxième temps, nous allons nous concentrer sur l'application de cette technique au cas du a-Si:H. Nous discuterons ici les problèmes des conditions expérimentales et des effets de la géométrie des échantillons (type d'échantillon, épaisseur, diamètre, etc). Si la technique de temps-de-vol est connue et couramment utilisée, certains aspects, comme sa sensibilité spatiale ou l'absence d'influence des queues de bandes sur le produit mobilité-temps de vie, ne sont pas établis; nous examinons donc en détail ces points. Finalement, nous présenterons brièvement quelques techniques de caractérisation dérivées de TOF.

4.1. Le principe de TOF

Le but principal de TOF est de déterminer la mobilité de dérive et/ou le produit mobilité-temps de vie (plus précisément le produit mobilité de dérive-temps de piégeage profond) des électrons ou des trous, dans des couches minces peu conductrices, d'un matériau donné. Son principe est le suivant: une feuille de porteurs (électrons et trous) est photogénérée sous un des contacts d'une diode (Schottky ou PIN) par une impulsion de lumière fortement absorbée. Sous l'effet d'un champ appliqué extérieurement, les électrons sont séparés des trous. Un des types de porteurs est collecté par le contact à travers lequel est fait la génération, alors que l'autre type dérive à travers l'échantillon et est collecté au contact opposé. De la mesure du courant à travers la diode en fonction du temps, nous pouvons déterminer le temps de transit des porteurs en excès t_t et la mobilité de dérive μ_d par la formule...

$$\mu_d = \frac{d}{t_t F} \quad (4.1)$$

où d est l'épaisseur de l'échantillon et F le champ électrique appliqué; nous verrons la définition de t_t au paragraphe 4.2.3. Nous pouvons également déterminer, par intégration du courant en fonction du temps, la charge collectée, qui nous donnera, par analyse selon la fonction de Hecht (cf. paragraphe 4.2.4), le produit mobilité-temps de vie des porteurs considérés.

Dans le système de mesure de TOF présenté à la figure 4.1, le champ électrique et le déclenchement du laser sont contrôlés par l'ordinateur au moyen d'un générateur d'impulsion. La synchronisation de l'oscilloscope se fait sur le faisceau laser, au moyen d'une diode silicium rapide. Une fibre optique (fibre multi-mode pour éviter les effets non-linéaires provoqués par la forte intensité de la lumière injectée) de 200 m de long, placée entre le laser et l'échantillon, permet de retarder l'arrivée de l'impulsion lumineuse d'environ 1 μ s et d'éviter ainsi les perturbations créées par le laser.

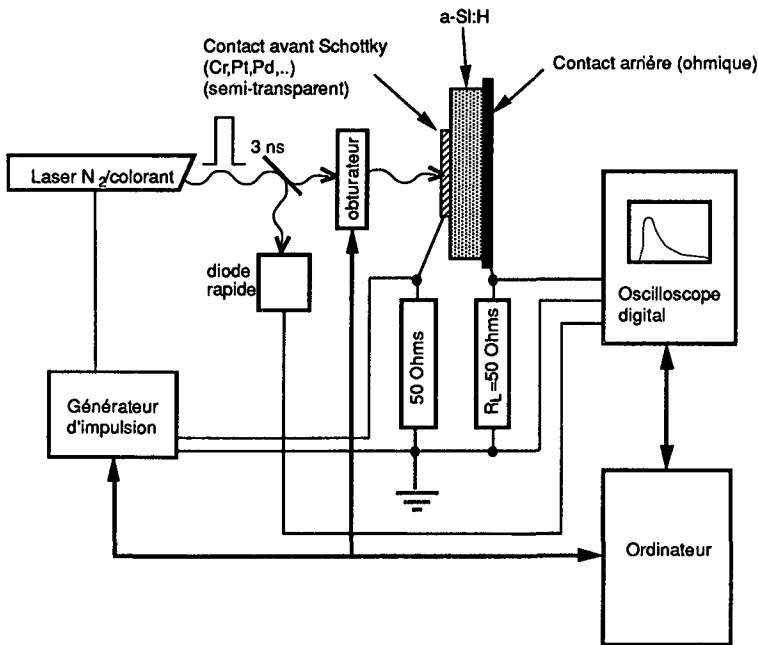


Figure 4.1: Schéma expérimental d'un système de mesure de TOF.

Pour assurer une mesure correcte de la dérive des porteurs photogénérés, plusieurs conditions doivent être respectées.

- 1) Le contact du côté de la génération doit être bloquant pour les porteurs analysés. En effet, toute injection de porteurs par le champ appliqué extérieurement va modifier la charge collectée. Ceci impose de garder le courant de fuite I_{dark} de la diode à une valeur beaucoup plus basse que le courant dû aux porteurs photogénérés. Ainsi, pour analyser les propriétés des électrons, on utilise une diode Schottky (éventuellement une diode PIN), alors que pour les trous une diode PIN est la structure la plus appropriée (la génération se faisant à travers la couche n). Remarquons ici que l'utilisation d'un dispositif quelqu'il soit peut poser pas mal de problèmes. La qualité des contacts, des problèmes de diffusion et/ou de contamination par des impuretés ou des dopants sont susceptibles de perturber la mesure, qui correspondra ainsi aux propriétés de la couche intrinsèque dans le dispositif et non à celle d'une couche équivalente nue (sans contact, en dehors de tout dispositif). Pour éviter ces problèmes, il est possible d'appliquer le champ à travers une couche isolante transparente (couche d'oxyde ou de nitrure, film mince de Mylar, etc) pour assurer un courant $I_{\text{dark}} \approx 0$. Cette structure est toutefois plus difficile à réaliser pratiquement, et pose des problèmes pour le contrôle du champ.
- 2) La charge photogénérée Q_0 doit rester beaucoup plus faible que la charge sur la capacité que représente l'échantillon:

$$Q_0 \ll CV$$

où V est la tension appliquée sur l'échantillon. Cette condition est imposée par le souci d'avoir un champ interne le plus uniforme possible (cf. figure 4.2). Cette condition n'est toutefois pas obligatoire; il est possible de faire, comme l'a démontré Kocka et al.^{76,77}, des mesures de TOF en régime de courant contrôlé par la charge d'espace (régime SCLC) où $Q_0 \gg CV$. Ce régime SCLC doit faire l'objet d'une interprétation particulière, qui ne sera pas traitée dans ce travail de thèse.

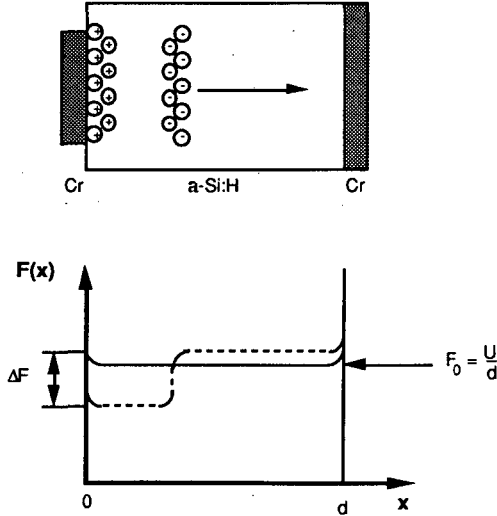


Figure 4.2: Champ électrique à l'intérieur de l'échantillon lors du déplacement d'une feuille de porteurs. La charge photogénérée doit rester faible pour assurer une modification ΔF négligeable par rapport au champ appliqué F_0 .

- 3) Le champ appliqué doit être pulsé. Le champ appliqué doit rester homogène à travers tout l'échantillon pendant la durée de transit des porteurs. Comme le matériau est conducteur, il se relaxe et le champ est écranté. La constante de temps de ce processus d'écrantage est donnée par la constante de relaxation diélectrique

$$\tau_{\text{diel}} = \frac{\epsilon}{\sigma} \quad (4.2)$$

où ϵ est la constante diélectrique et σ la conductivité du matériau. Pour une mesure TOF nous devons donc assurer que

$$t_f \ll \tau_{\text{diel}}$$

et appliquer le champ peu avant le flash de lumière. A la figure 4.3, la chronologie de la mesure TOF est représentée schématiquement.

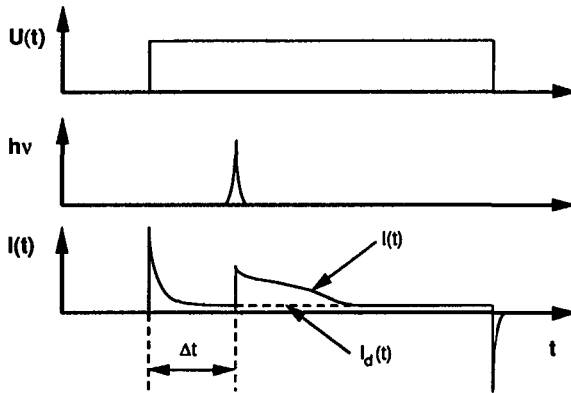


Figure 4.3: Chronologie d'une mesure TOF avec la tension appliquée U , l'impulsion laser $h\nu$ et le courant mesuré $I(t)$. Le courant $I_d(t)$ représente le courant en l'absence de l'impulsion lumineuse.

Remarquons que cette condition expérimentale est la plus sévère et restreint TOF (dans la configuration en sandwich) à l'analyse de matériaux faiblement conducteurs. Dans le cas du a-Si:H et de ces alliages, seuls des matériaux intrinsèques ou très légèrement dopés, de bonne qualité, et en l'absence de lumière (ou sous très faible illumination), peuvent être mesurés. Pour des matériaux plus conducteurs (semi-conducteurs cristallins), on peut utiliser la technique coplanaire développée par Haynes et Schockley⁷⁸ (restreinte à l'étude des porteurs minoritaires). Dans une mesure de TOF, on travaille généralement (pour observer les phénomènes de piégeage profond) avec des temps de transit qui sont de l'ordre de grandeur du temps de piégeage profond τ des porteurs. On peut donc remplacer la condition $t_t \ll \tau_{\text{diel}}$ par $\tau \ll \tau_{\text{diel}}$. Comme τ varie à peu près entre 10^{-8} et 10^{-6} s pour le a-Si:H et les alliages a-SiGe:H intrinsèques, la condition limite va donc dépendre de la conductivité. Pratiquement pour le a-Si:H, avec une conductivité $\sigma_d \approx 10^{-9} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ et une constante diélectrique $\epsilon \approx 12 \times \epsilon_0 = 10^{-12} \text{ AsV}^{-1}\text{cm}^{-1}$, on obtient $\tau_{\text{diel}} \approx 10^{-2}$ s. Cette limite est très vite atteinte lorsque on illumine l'échantillon par exemple (variation de σ jusqu'à 6 ordres de grandeur pour un taux de génération de $10^{20} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$), ou lorsque on le dope (σ peut atteindre $10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ pour le a-Si:H dopé n ou p).

La mesure de la charge collectée, dans le système de TOF présenté ci-dessus (cf. figure 4.1), peut s'effectuer de deux manières. On peut le faire en "mode courant" en choisissant une résistance de charge R_L telle que

$$\tau_{RC} \ll t_t$$

où C est la capacité de l'échantillon (de la diode). La charge collectée est ainsi donnée par intégration du courant en fonction du temps (après soustraction du courant de fuite de la diode). On peut aussi choisir une résistance de base telle

$$\tau_{RC} \gg t$$

et ainsi mesurer directement la charge collectée sur les contacts de l'échantillon; c'est la mesure en "mode intégration de la charge". Dans le cas d'échantillons standards de a-Si:H (épaisseur=2-5 μm , diamètre des diodes=1-2 mm), une résistance de 50 Ω est utilisée pour le "mode courant", alors qu'une résistance $R_L > 100 \text{ k}\Omega$ permet la mesure en "mode intégration de la charge". Dans le cas de la mesure en "mode courant", la résistance est choisie de façon à s'adapter à l'impédance de la ligne utilisée entre l'échantillon et l'oscilloscope (normalement un câble coaxial 50 Ω), afin d'éliminer les réflexions et les perturbations dans le signal.

Les avantages de la mesure en "mode intégration de la charge" sont sa faible sensibilité au bruit (intégration) et sa plus haute résolution (pour la détermination de la charge), permettant de travailler avec des taux de génération plus petits qu'en "mode courant". Le problème dans ce mode est de limiter les variations de tension aux bornes de l'échantillon (champ appliqué constant), tout en assurant une mesure correcte (la décharge de la capacité à travers la résistance de charge doit être négligeable). Au vu de ce compromis parfois critique à satisfaire, et comme l'on est généralement aussi intéressé au courant, la technique de TOF est beaucoup plus couramment utilisée en "mode courant". C'est ce mode qui a été utilisé dans le cadre de cette thèse.

4.2. Transport électrique dans un matériau avec des pièges

Par la variation aléatoire des caractéristiques de propagation des porteurs dans un matériau, un paquet discret de charges va s'élargir au cours du temps. Si la conduction se fait exclusivement par les états étendus (et sans piégeage), la dispersion peut être décrite en termes de diffusion par la relation d'Einstein qui relie le coefficient de diffusion D à la mobilité des porteurs μ en fonction de la température T :

$$D = \frac{kT}{e} \mu \quad (4.3)$$

Le paquet prend un profil gaussien avec une déviation RMS de la position moyenne Δl en fonction du temps t :

$$\Delta l = \sqrt{2Dt} \quad (4.4)$$

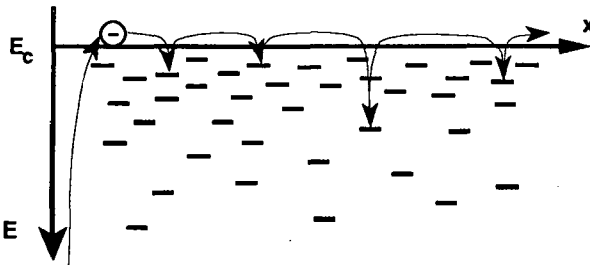


Figure 4.4: Représentation schématique du transport par piégeage multiple.

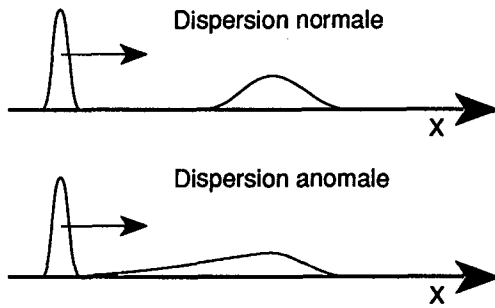


Figure 4.5: Représentation schématisée de la dispersion normale et anormale d'une distribution gaussienne de porteurs en excès dérivant sous l'effet d'un champ électrique.

Dans un matériau avec des états dans la bande interdite, proches des bords de bande, qui agissent comme pièges pour les porteurs, la dispersion normale d'un paquet de porteurs n'est généralement plus observée. Par les différents événements de piégeage et de réémission (représentés de façon schématisée sur la figure 4.4), cette dispersion prend alors la forme de la figure 4.5 et est appelée dispersion anormale. Pour un matériau avec une distribution en énergie des pièges, cette dispersion anormale apparaît lorsqu'un porteur est localisé (piégé) pendant un temps comparable à son temps de transit à travers l'échantillon. Les phénomènes de transport dispersifs dans ce genre de matériaux peuvent être expliqués, soit par des types de transport par sauts ('hopping'), soit par un mécanisme de piégeage multiple⁷⁹.

Dans le modèle pur de transport par sauts, les porteurs se déplacent par sauts d'états localisés vers d'autres états localisés. La probabilité d'effectuer un saut dépend de l'éloignement des états de départ et d'arrivée, donc de la densité d'états. Dans le modèle du piégeage multiple, le transport se fait par les états étendus. Un porteur piégé est thermiquement excité dans la bande de conduction (ou de valence), où il va se déplacer jusqu'au prochain événement de piégeage (cf. figure 4.4). On peut aussi envisager des types de transport mixtes (transport par sauts activé thermiquement, etc). La différence fondamentale entre le transport par sauts et le piégeage multiple réside dans le rapport entre taux de libération (émission) et taux de capture (piégeage); ces taux sont égaux dans le cas du transport par sauts, inégaux dans le cas du transport par piégeage multiple. Cette symétrie dans les taux pour le cas du transport par sauts incite certains auteurs à conclure que la dispersion disparaît au temps très long dans des systèmes de transport par sauts purs (cf. article de Marshall⁸⁰ pour une discussion complète sur la diffusion de porteurs dans les semi-conducteurs amorphes).

4.2.1 Le modèle du piégeage multiple

Le caractère dispersif anormal du transport se traduit par une dépendance en puissance du courant en fonction du temps pour la dérive d'un paquet de charge. On observe sur un graphique log-log deux domaines I_1 et I_2 pour le courant avant et après le temps de transit t_t :

$$I_1 \propto t^{-(1-\alpha_1)} \quad (0 < t \leq t_1)$$

$$I_2 \propto t^{-(1+\alpha_2)} \quad (t_1 \leq t)$$

Scher et Montroll⁸¹ ont montré que ce comportement était la conséquence d'une large distribution de temps d'attente $\Psi(t)$ où

$$\Psi(t) \propto t^{-1-\alpha} \quad (t \geq v_0^{-1})$$

$$\Psi(t) \propto v_0^{-1-\alpha} \quad (t < v_0^{-1})$$

$\Psi(t)$ est une fonction de distribution de probabilités qu'un porteur doit attendre le temps t avant de sauter au site suivant. Le temps de coupure v_0^{-1} est de l'ordre de la fréquence phononique, et le paramètre α ($0 < \alpha < 1$), qui caractérise cette distribution, est déterminé par le désordre dans le matériau. Silver et Cohen⁸², en particulier, ont montré que l'émission thermique d'une distribution exponentielle d'états localisés pouvait être la source d'une telle distribution.

La relation entre mobilité et densité d'états, ou la variation du courant en fonction du temps, n'est en général pas solvable analytiquement. Pour le cas d'une distribution exponentielle d'états, Tiedje et Rose⁸³, ainsi que Orenstein et Kastner⁸⁴ ont proposé une approximation en introduisant un niveau de démarcation, ou énergie de thermalisation E^* (nous utiliserons ici le nom de "TROK" pour ce modèle). Ce niveau de démarcation sépare les niveaux profonds, dont le peuplement est déterminé uniquement par la cinétique de capture (le temps depuis la création de l'excès de charge est encore insuffisant pour que la probabilité de réémission soit importante), et les états peu profonds qui, par capture et réémission, sont en quasi-équilibre thermique avec les porteurs dans les états étendus. Ce niveau transitoire $E^*(t)$ est donc déterminé par le temps t qu'il faut pour un porteur pour être réémis depuis le niveau E_d . t est donné par

$$t = v_0^{-1} \exp\left(\frac{E_d}{kT}\right) \quad (4.5)$$

ce qui donne pour E^*

$$E^* = kT \ln(v_0 t) \quad (4.6)$$

où v_0 est appelé "fréquence de tentative d'échappement" ("attempt to escape frequency"). Après un grand nombre de réémissions et captures, les états au-dessus du niveau E^* vont être en quasi-équilibre thermique et la distribution des porteurs va tendre vers une distribution de Boltzmann. Remarquons que cette hypothèse d'une distribution de Boltzmann implique que les taux d'émission et de capture soient identiques pour chaque niveau d'énergie au-dessus de E^* (bilan détaillé). Ceci n'est pas vrai si on a de très fortes pertes de porteurs libres (comparées à la charge en excès) vers des états situés au-dessous de E^* ; les courants mesurés s'écartent alors sensiblement des prédictions du modèle TROK. Dans le cas du silicium amorphe, avec une décroissance exponentielle de la DOS dans la bande interdite et une faible valeur de cette DOS dans les états profonds (comparée à la DOS aux bords de bandes), les

solutions données par le modèle TROK sont comparables aux solutions exactes⁸⁵. Au-dessous de E^* , seuls des processus de capture ont lieu. En postulant une section efficace de capture indépendante de l'énergie, la probabilité de capture est proportionnelle à la densité d'état; nous aurons donc une distribution proportionnelle à la densité d'état. L'hypothèse d'une section efficace constante est raisonnable, vu la nature identique des états proches de la bande et la très rapide décroissance de la densité de ceux-ci.

Dans ce modèle TROK, en délimitant ainsi clairement le trafic de réémission et capture, nous avons réduit le système, décrivant le problème de la mobilité de dérive, à un système à deux niveaux: un niveau de conduction près du seuil de mobilité avec une densité d'états effective N_c (ou N_v pour la bande de valence) et une mobilité μ_0 et un piège unique à l'énergie $E^*(t)$ (qui varie dans le temps). Nous pouvons maintenant exprimer la mobilité (ou le courant) pour le temps t , avant et après le temps de transit, pour un matériau avec une décroissance exponentielle d'états dans la bande interdite (cas du a-Si:H) donné par

$$N(E) = N_0 \exp\left(\frac{E}{kT_c}\right) \quad (4.7)$$

pour le cas où $\alpha < 1$ ($T < T_c$).

Décroissance du courant aux temps courts ($t < t_t$)

La mobilité de dérive μ_d , en utilisant la définition de Spear⁷⁵, est donnée par

$$\mu_d = \mu_0 \frac{n_f}{n_f + n_t} \quad (4.8)$$

où n_f est le nombre de charges libres et n_t le nombre de charges piégées. En traitant la distribution de charges piégées comme une double exponentielle centrée en E^* (cf. figure 4.6.a), nous obtenons

$$\mu_d = \mu_0 \frac{\alpha (1-\alpha) N_c}{\alpha (1-\alpha) N_c + N_0 \exp\left(\frac{E^* (1-\alpha)}{kT}\right)} \quad (4.9)$$

avec $\alpha \equiv T/T_c$. En incorporant la définition de E^* et en admettant que la conduction se fasse en E_c avec une densité d'états $N_c = N(E_c) = N_0$ et que $n_t \gg n_f$, on obtient

$$\mu_d(t) \approx \mu_0 \alpha (1-\alpha) (v_0 t)^{\alpha-1} \quad (4.10)$$

La décroissance en loi de puissance du courant peut donc être vue, soit comme une diminution de densité des porteurs libres, soit comme une diminution de la mobilité de dérive. Le courant dû à l'excès de porteurs Δn en présence du champ F est donc

$$I(t < t_t) \approx \frac{e \Delta n F}{d} \mu_d(t) \quad (4.11)$$

soit
$$I(t < t_t) \approx \frac{e \Delta n F}{d} \mu_0 \alpha (1-\alpha) (v_0 t)^{\alpha-1} \quad (4.12)$$

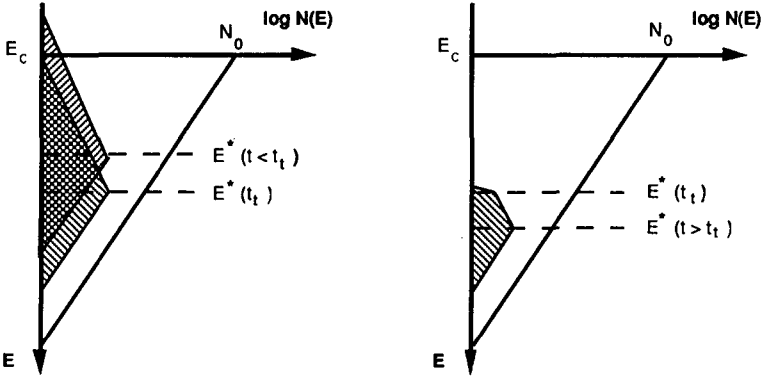


Figure 4.6: Fonctions de distribution des porteurs avant (fig.. a) et après le temps de transit t_t (fig.. b) pour un cas de transport dispersif ($T < T_c$ ou $\alpha < 1$).

Comme la mobilité reflète la vitesse de dérive des porteurs, nous pouvons utiliser la formule suivante pour définir le temps de transit

$$\int_0^{t_t} F \mu_d(t) dt = d \quad (4.13)$$

et nous obtenons

$$t_t = v_0^{-1} \left(\frac{v_0 d}{1 - \alpha \mu_0 F} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \quad (4.14)$$

Remarquons que cette expression est non-linéaire en fonction du champ et de l'épaisseur.

Décroissance du courant aux temps longs ($t \geq t_t$)

Après le temps de transit, un porteur émis depuis un piège, n'a plus le temps de thermaliser jusqu'à $E^*(t)$ avant d'être collecté; il ne peut thermaliser que jusqu'à $E^*(t_t)$. Dans ce régime, le courant va être limité par l'émission thermique des états au-dessous de $E^*(t)$. Il va donc être donné par l'émission provoquée par le déplacement de $E^*(t)$, soit:

$$I(t \geq t_t) = e \frac{dn_t}{dt} = e \frac{dn_t}{dE^*} \frac{dE^*}{dt} = e f_t(t_t) \frac{kT}{t} N_0 \exp\left(-\frac{E^*}{kT_c}\right) \quad (4.15)$$

où f_t est la fraction des états occupés au temps $t = t_t$. En remplaçant E^* par l'expression (4.6), on obtient

$$I(t \geq t_t) = e f_t(t_t) kT N_0 (v_0 t)^{-\alpha-1} \quad (4.16)$$

qui nous donne la décroissance voulue pour le courant pour $t > t_t$. Comme en $t=t_t$, les expressions (4.12) et (4.15) doivent être égales, cela nous permet de calculer $f_t(t_t)$ et nous obtenons finalement

$$I(t \geq t_1) \approx \frac{e \Delta n F}{d} \mu_0 \alpha (1-\alpha) (v_0 t_1)^{2\alpha} (v_0 t)^{-\alpha-1} \quad (4.17)$$

Après le temps de transit t_1 , les états au-dessus de $E^*(t)$ se vident, puisque les porteurs sont extraits de l'échantillon. Il reste tout de même un pic dans la fonction de distribution des porteurs en $E^*(t_1)$, dû à de nouvelles captures de porteurs précédemment réémis depuis $E^*(t)$ (cf. figure 4.6.b).

Remarquons que le modèle TROK n'est pas restreint à une variation exponentielle de la densité d'états dans les queues de bande, mais peut être appliqué de la même manière à d'autres fonctions de distribution d'états. Remarquons aussi qu'il ne décrit que l'occupation en énergie des porteurs et pas leur distribution spatiale. Pour un résumé sur ce sujet, on peut se référer aux articles de Tiedje sur le transport de charges dans l'a-Si:H^{10,79}. Ce modèle, par l'introduction du niveau de démarcation, approche de façon assez correcte le transport réel par piégeage multiple dans un semi-conducteur amorphe. Shapiro⁸⁶, par une analyse analytique du problème du piégeage multiple, a montré que pour $t < t_1$, le courant $I(t)$ réel est compris entre

$$\alpha I_{\text{TROK}}(t < t_1) < I(t) < I_{\text{TROK}}(t < t_1)$$

Ces décroissances en loi de puissance ne sont observées que pour une décroissance (quasi-) exponentielle d'états dans la queue de bande, et si les pertes par piégeage profond (dans les liaisons pendantes par exemple) sont négligeables par rapport à la thermalisation dans la queue de bande.

4.2.2 Transports dispersif et non-dispersif

Dans le paragraphe précédent, nous avons vu le comportement du courant pour un facteur de dispersion $\alpha < 1$ ou, ce qui revient au même, pour un régime de basse température $T < T_c$; le transport est dispersif et exhibe les deux décroissances en loi de puissance du courant en fonction du temps.

A l'opposé, lorsque $T > T_c$, la fonction de la densité d'états varie plus rapidement que le facteur de Boltzmann et la distribution des porteurs n'est plus centrée en E^* , mais à proximité du seuil de mobilité. Dans ce régime, la mobilité s'établit (après une décroissance initiale) à

$$\mu_d = \mu_0 \frac{(\alpha-1) N_c}{(\alpha-1) N_c + N_0} \quad (4.18)$$

La mobilité devient une variable intensive, indépendante du temps (sauf aux temps très courts), du champ et de l'épaisseur; la dispersion disparaît. La dépendance en température de la mobilité dans la formule (4.18) est à prendre avec précaution, puisque elle ne tient pas compte d'éventuelles dépendances de la mobilité de bande μ_0 en température. Les différences dans la distribution des porteurs en énergie dans le régime de basses températures (transport dispersif) et de hautes températures (transport non-dispersif), ainsi que les transitoires de courant correspondantes sont représentées sur la figure 4.7.

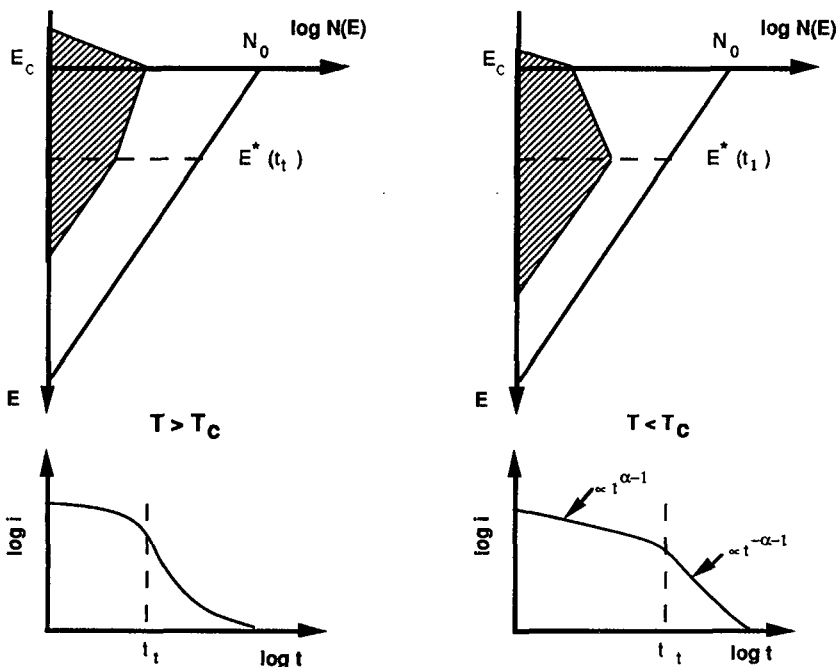


Figure 4.7: Fonctions de distribution des porteurs et la transitoire de courant correspondante pour un transport non-dispersif ($T > T_c$) et pour un transport dispersif ($T < T_c$).

4.2.3 Définition du temps de transit

Dans le cas du transport dispersif, nous avons vu que le temps de transit défini en (4.14) est fonction de l'épaisseur. Expérimentalement, cela revient à déterminer le point de transition entre les deux régimes de décroissance en loi de puissance du courant, puisque qu'ils décrivent le courant avant et après le temps de transit (cf. figure 4.7.b). Les simulations de Shapiro et al.⁸⁷ montrent que le temps de transit défini ainsi dans le modèle TROK correspond à la collection d'environ un tiers des porteurs photogénérés. Lorsque le transport devient non-dispersif, les deux domaines de décroissance en puissance disparaissent. On observe alors un plateau plus ou moins marqué aux temps courts, suivi d'une décroissance quasi-exponentielle aux temps plus longs. La cassure après le plateau ne correspond plus au temps de transit défini dans le cadre du modèle TROK, mais la diminution du courant occasionnée par l'arrivée au contact de collection des porteurs les plus rapides. Dans le cas non-dispersif, on prend usuellement comme temps de transit, le temps nécessaire pour atteindre une décroissance du courant de 50%. Expérimentalement, cela correspond à une collection d'environ 20-40% des porteurs, soit un chiffre comparable à celui du cas dispersif.

Ces définitions permettent ainsi de déterminer de façon cohérente le temps de transit et la mobilité de dérive dans une gamme importante de températures pour obtenir, par exemple,

des valeurs d'énergie d'activation de la mobilité. Comme l'a montré Shapiro, dans l'article cité ci-dessus, d'autres définitions de temps de transit peuvent influencer la valeur de la mobilité de dérive, elles ne changent toutefois guère les valeurs d'énergie d'activation de celle-ci.

4.2.4 Le produit mobilité-temps de vie $\mu\tau$ et la fonction de Hecht

Une des caractéristiques principales du matériau, déterminée par la technique de TOF, est le produit mobilité-temps de vie $\mu\tau$, qui mesure le déplacement moyen $x=\mu\tau F$ ("schubweg" ou longueur de dérive) des porteurs dans un champ électrique F . Dans le cas précis de TOF, la mobilité μ est une mobilité de dérive donnée par la mobilité de bande admise constante et par le rapport entre le nombre de charges libres et le nombre de charges totales (libres + piégées) (cf. équation (4.8)); comme ce rapport de charges varie généralement au cours du temps, la mobilité de dérive est en principe dépendante du temps (régime de transport dispersif ou fortes pertes par piégeage profond). Elle est principalement une fonction des queues de bande. Le temps de vie est ici le temps de piégeage profond, c'est-à-dire le temps moyen qu'il faut pour qu'un porteur soit piégé par un état profond; les états profonds étant définis par le fait qu'aucun porteur ne peut en échapper pendant la durée de la mesure (durée d'intégration du courant). On admet que seuls les porteurs libres peuvent être piégés profondément. Nous reviendrons au paragraphe 4.2.5 sur cette définition du produit $\mu\tau$ dans le cadre du piégeage multiple; nous discuterons alors sa dépendance en temps et sa sensibilité à la forme des queues de bandes.

Dans la suite de ce travail, la notation $\mu\tau$ se rapportera au produit défini ci-dessus; celui-ci n'est donc a priori pas comparable aux produits $\mu\tau$ mesurés par d'autres techniques comme la photoconductivité, SSPG, l'effet Hall, etc. Autant le terme de mobilité que le terme de temps de vie peuvent être, dans ces différentes expériences, des caractéristiques de processus microscopiques différents. Les conditions expérimentales, le niveau d'excitation, le mode de mesure (mesure continue, transitoire ou hachée) impliquent que les produits $\mu\tau$ puissent être différents (cf. aussi l'article Kocka⁸⁸ sur le "problème" des produits $\mu\tau$).

Comme nous avons dans le a-Si:H une forte densité de défauts profonds (sous forme de liaisons pendantes) bien séparés de la queue de bande, le temps de vie est relativement peu dépendant du temps d'intégration choisi (pour autant que celui-ci soit bien supérieur au temps de transit), et est une fonction de la densité de défauts profonds $N_{dd}^{89,90}$. Si ces derniers sont principalement dans l'état neutre D^0 , on observe que

$$\mu\tau \propto \frac{1}{N_{dd}}$$

Dans la mesure de TOF, la charge collectée est donnée par l'intégrale du courant en fonction du temps. Pendant le temps de transit, les porteurs libres participants au courant ont une certaine probabilité de tomber dans un piège profond; celle-ci décroît si le temps de transit $t_t=d/(\mu F)$ diminue. La charge collectée va donc augmenter pour un champ électrique appliqué croissant jusqu'à une valeur de saturation donnée par la quantité de charges photogénérées. La collection est donnée par la relation de Hecht entre la charge collectée et le champ électrique⁹¹:

$$Q = \frac{Q_0}{d} l \left(1 - \exp\left(-\frac{d}{l}\right) \right) \quad (4.19)$$

ou $l = \mu\tau F$: "schubweg" ou longueur de dérive
 et Q_0 : charge photogénérée

Cette relation est facilement dérivée en partant de l'équation de continuité pour un porteur

$$\mu F \frac{dQ}{dx} - \frac{dQ}{dt} = 0 \quad (4.20)$$

En introduisant un temps de vie τ de la manière suivante⁹²

$$\frac{dQ}{dt} = -\frac{Q}{\tau} \quad (4.21)$$

on obtient l'équation différentielle

$$\frac{dQ}{dx} = -\frac{Q}{\mu\tau F} \quad (4.22)$$

dont la solution, intégrée sur l'épaisseur de l'échantillon, nous donne l'équation de Hecht. $\mu\tau$ est admis constant dans la formule originale de Hecht. Cette relation entre charge collectée et charge photogénérée devrait encore inclure l'efficacité quantique, c'est-à-dire la probabilité qu'une paire électron-trou soit séparée après sa création, avant qu'elle ne soit annihilée par recombinaison ("geminate recombination"). La fonction de Hecht devient alors

$$Q = \frac{Q_0}{d} \beta l \left(1 - \exp\left(-\frac{d}{l}\right) \right) \quad (4.23)$$

Comme cette efficacité quantique $\beta=1$, pour une très large plage de température⁹³ (40 - 300 K), β peut être négligé (et ne sera plus mentionné dans la suite de ce travail).

Pour déterminer pratiquement le produit $\mu\tau$ par TOF, il suffit de mesurer la charge collectée pour différentes valeurs du champ et de déterminer, par ajustement de la fonction de Hecht, le paramètre $\mu\tau$ (et Q_0 qui n'est normalement pas connu). Remarquons qu'il s'agit ici d'une valeur moyenne de $\mu\tau$ pendant le temps de transit.

Généralement la collection sans champ externe n'est pas nulle, à cause du champ interne dans la diode Schottky ou PIN sur laquelle la mesure de TOF est faite. La courbe mesurée s'écarte ainsi notablement de la fonction de Hecht pour des petits champs. Pour améliorer la qualité de l'ajustement et tenir compte du champ interne, il est raisonnable d'admettre que l'échantillon possède une zone avec un champ interne constant F_i de largeur d_i (du côté où se fait la génération), où celui-ci va s'ajouter au champ externe. Nous obtenons ainsi la fonction de Hecht pour 2 régions, proposée par Karg et al.⁹⁴:

$$Q = \frac{Q_0}{d} \mu\tau \left[(F + F_i) \left(1 - \exp\left(-\frac{d_i}{\mu\tau (F + F_i)}\right) \right) + F \exp\left(-\frac{d_i}{\mu\tau (F + F_i)}\right) \left(1 - \exp\left(\frac{d_i - d}{\mu\tau F}\right) \right) \right] \quad (4.24)$$

Remarquons que dans cette formule, le produit $\mu\tau$ est aussi admis constant pour toute l'épaisseur. Si l'on veut tenir compte de variations spatiales du produit $\mu\tau$ et du champ interne, on peut généraliser cette formule pour un échantillon à n couches d'épaisseur d_j ayant un champ interne F_j et un produit $\mu\tau_j$. Nous obtenons, pour une feuille de porteurs générés sous la surface de la couche $n=1$, la formule suivante:

$$Q = \frac{Q_0}{d} \sum_{i=1}^n (F + F_i) \mu \tau_i (1 - A_i) \prod_{j=0}^{i-1} A_j \quad (4.25)$$

avec
$$A_i = \exp\left(\frac{-d_j}{\mu \tau_i (F + F_i)}\right)$$

et
$$A_0 = 1$$

On peut aussi exprimer la formule (4.25) sous la forme intégrale suivante:

$$Q = \frac{Q_0}{d} \int_0^d \exp\left(\int_0^y \frac{-1}{\mu \tau(x) F(x)} dx\right) dy \quad (4.26)$$

avec $\mu \tau(x)$ le produit $\mu \tau$ local à travers l'échantillon et $F(x)$ la somme du champ externe et du champ interne local. Pratiquement, l'adoption de la formule (4.25) avec plus de deux zones ou la formule (4.26) n'apportent généralement que peu de changements par rapport à une fonction plus simple. Elles ne permettent pas d'obtenir plus d'informations sur un échantillon à partir de la fonction de collection mesurée expérimentalement.

Un point important de la mesure de collection par TOF est à relever ici. Comme le transport des charges se fait à travers toute l'épaisseur de l'échantillon, on pourrait penser naïvement que TOF est une technique de mesure intégrale de l'échantillon. Si l'on analyse attentivement la formule généralisée ci-dessus, nous voyons que le terme de sommation représente la distance parcourue par les porteurs avant d'être piégés profondément. Cette situation est absolument identique au déplacement d'une charge Q_0 dans un condensateur plan où les plaques seront séparées par une distance d ; un déplacement Δx de la charge Q_0 entraîne sur les plaques un changement de charge

$$\Delta Q = \frac{Q_0}{d} \Delta x \quad (4.27)$$

En d'autres termes, les charges photogénérées n'ont pas à traverser l'échantillon pour être (au moins en partie) collectées, mais juste à se déplacer. La "partie arrière" de l'échantillon n'a ainsi pratiquement aucune influence pour la mesure du produit $\mu \tau$. De plus, comme nous le montre la formule généralisée de Hecht (4.25), la collection peut dans certains cas être totalement contrôlée par la partie frontale de l'échantillon, si le produit $\mu \tau$ de celle-ci est minimum, puisque le terme A_1 , représentant la perte de charge dans les pièges profonds de la "partie frontale", va intervenir dans tous les termes de la sommation (dans la contribution à la collection de chaque zone de l'échantillon).

Pour une génération non fortement absorbée (lumière bleue), c'est-à-dire lors de l'utilisation d'une longueur d'onde qui ne serait pas fortement absorbée ($\alpha d \neq 1$, lumière rouge), le profil de génération induit la création des deux types de porteurs. La charge collectée totale est alors la somme de la contribution de chaque type de porteurs, qui est elle-même

une intégrale sur le profil de génération. Dans ce cas, il faudrait également tenir compte du problème de recombinaison en incorporant dans le calcul de la collection un terme de recombinaison. Une autre approche consiste à définir un produit $\mu\tau$ où le temps de vie τ tient compte de toutes les pertes de charges (piégeage et recombinaison), qui devient alors une borne inférieure pour la valeur réelle du produit mobilité de dérive-temps de piégeage profond du matériau. L'importance de la recombinaison peut d'ailleurs être déterminée expérimentalement par une mesure de double injection, où l'échantillon est illuminé, de chaque côté de celui-ci, par deux faisceaux de lumière fortement absorbée. En comparant la charge collectée en double injection, avec la somme des collections mesurées avec un seul faisceau (une mesure avec un faisceau d'un côté et une mesure avec un faisceau de l'autre côté), la perte de charge par recombinaison peut être déterminée assez précisément. Nous reparlerons de ce problème de recombinaison dans le paragraphe 5.1.2.

4.2.5 Piégeage multiple et fonction de Hecht

Comme avec le piégeage multiple, le rapport θ entre la quantité de porteurs libres et la quantité de porteurs totale peut varier au cours du temps, la mobilité de dérive utilisée dans la fonction de Hecht est également une fonction du temps. Est-ce que cela limite l'utilisation de la fonction de Hecht (où la mobilité de dérive est admise constante) à un régime de transport non dispersif? La réponse est non! En fait, le temps de vie (le temps de piégeage profond) est aussi une fonction du rapport θ où

$$\theta = \frac{n_f}{n_f + n_t} \quad (4.28)$$

En effet, on admet généralement que seuls les porteurs libres peuvent être piégés profondément, ce qui nous donne pour le temps de vie introduit en (4.21)

$$\frac{dQ}{dt} = -\frac{Q}{\tau} = -\frac{n_f}{\tau_0} = -\frac{\theta Q}{\tau_0} \quad (4.29)$$

avec
$$\tau_0 = \frac{1}{\sigma v_{th} N} \quad (4.30)$$

où σ est la section efficace de capture, v_{th} la vitesse thermique et N la densité de pièges profonds. En utilisant la définition de la mobilité de dérive (4.8), l'équation différentielle (4.22) devient alors

$$\frac{dQ}{dx} = -\frac{Q}{\mu_0 \tau_0 F} \quad (4.31)$$

On a donc montré que

$$\mu\tau = \mu_0 \tau_0 = \frac{\mu_0}{\sigma v_{th} N} \quad (4.32)$$

est une constante indépendante du temps, de la forme des queues de bande et du régime de transport (dispersif ou non-dispersif). Kocka et al.⁸⁸ ont montré que le problème des $\mu\tau$, c'est-à-dire la différence entre les $\mu\tau$ de TOF et de la photoconductivité, est dans le temps de vie

qui est un temps de piégeage profond τ_0 pour TOF et un temps de recombinaison τ_{rec} pour la photoconductivité. Le problème des $\mu\tau$ n'est cependant pas encore résolu à satisfaction. En effet, le modèle de Kocka et al. est incapable d'expliquer les dépendances de la longueur de diffusion ambipolaire L_{amb} (mesurée par SSPG) avec la densité de défauts profonds, alors que le modèle utilisé par Sauvain et al.⁹⁵ pour décrire cette dépendance de L_{amb} prédit des $\mu\tau$ de TOF et de photoconductivité des porteurs majoritaires identiques.

4.3. Conditions expérimentales de TOF

Dans ce paragraphe, nous allons voir comment déterminer, pratiquement, la mobilité μ ou le produit $\mu\tau$ sur des couches minces de a-Si:H. Le choix de la structure de l'échantillon, sans être critique, conditionne également les conditions de mesure nécessaires pour obtenir des valeurs expérimentales sûres.

4.3.1 Structure des échantillons et effets de la géométrie

Comme nous l'avons vu au paragraphe 4.1, les mesures par TOF se font généralement sur des diodes Schottky ou PIN, afin d'assurer un contact bloquant (du côté de la génération) pour les porteurs analysés. Nous allons discuter ici un peu plus en détail quelques points de l'effet de la géométrie de l'échantillon sur la mesure de TOF. Nous allons examiner l'influence des contacts supérieurs et inférieurs, de l'épaisseur et du diamètre de l'échantillon, ainsi que de la surface illuminée de l'échantillon et de la longueur d'onde utilisée.

Occupons-nous tout d'abord du cas des diodes Schottky pour la mesure des propriétés des électrons. Le contact Schottky doit assurer un courant de fuite I_d faible tel que

$$\int_0^{t_f} I_d(t) dt \ll Q \quad (4.33)$$

pour éviter un écrantage du champ et ne pas perturber la valeur de la charge collectée⁹⁶; l'utilisation de matériaux comme le chrome, le platine ou le palladium (ou tous métaux satisfaisant la condition ci-dessus) convient ici parfaitement. Comme nous le verrons plus loin (dans les paragraphes 5.1.1 à 5.1.6), il faut être attentif au fait que la zone de déplétion peut influencer les valeurs de produit $\mu\tau$. Pour éviter des effets indésirables, il peut être préférable de choisir un métal donnant une hauteur de barrière plutôt faible (chrome par exemple).

Le contact arrière, comme nous l'avons vu au paragraphe 4.2.4, n'influence pratiquement pas la collection, pour autant que le champ interne qu'il entraîne soit faible (ou du moins que l'extension spatiale de cette zone de champ interne soit réduite). Dans le cas des faibles taux de génération appliqués dans la mesure de TOF, des contacts Schottky à faible hauteurs de barrière sont utilisables (chrome). Les contacts avec des métaux qui donnent des contacts quasi-ohmiques (aluminium ou magnésium par exemple) ou l'utilisation d'un contact fortement dopé n^+ peuvent parfois être préférables (pour ces contacts arrières) si la mesure TOF est faite en mode courant, car ils permettent de réduire le temps de montée de la transitoire⁹⁷ du courant et donc d'augmenter la résolution en temps de la mesure de celle-ci.

Le diamètre de la diode (ou sa surface) influence la capacité, donc la constante RC. Il est donc préférable de choisir des diodes de petites surfaces. La taille minimum est donnée par le rapport signal sur bruit de l'échantillon. La charge photogénérée Q_0 maximum admis-

sible pour l'échantillon (cf. paragraphe 4.1) est proportionnelle à la capacité, et donc à la surface. En diminuant la surface, la charge Q_0 va donc devoir être réduite proportionnellement et le signal à mesurer sera plus faible. Pour des échantillons de bonne qualité et d'épaisseur $d=2 \mu\text{m}$, une surface de $1\text{-}2 \text{ mm}^2$ s'avère généralement optimale.

La taille du point d'illumination, par rapport à la surface de la diode, est également importante. Pour maximaliser le signal pour une surface donnée, l'illumination devrait couvrir toute la surface de la diode (et ceci de façon la plus homogène possible). Cependant, il ne devrait pas y avoir de génération en dehors de la surface du contact supérieur. En effet, les charges photogénérées en dehors de la zone de champ uniforme (entre les contacts supérieurs et inférieurs de la diode) peuvent donner lieu à des déformations des transitoires du courant. Les porteurs générés entre les contacts vont être soumis à la somme du champ externe (homogène) et du champ interne de la diode Schottky, alors que les porteurs générés en dehors de cette zone ne seront soumis qu'au champ externe (inhomogène). Ceci va donc influencer la courbe de collection aux faibles champs. De plus, en rendant le a-Si:H (en dehors du contact Schottky) conducteur par la photogénération, la taille apparente de la diode change dans le temps (modification de la capacité de l'échantillon) et peut induire une perturbation supplémentaire de la mesure du courant en fonction du temps.

Le choix de la longueur d'onde est certainement un des points cruciaux. Comme nous l'avons vu au paragraphe 4.2.4, la zone où se situe la génération peut, dans certains cas, contrôler la collection. Il faut donc impérativement générer plus profondément que l'épaisseur d'éventuelles couches défectueuses ou de couches dopées, situées en surface de l'échantillon. D'autre part, il faut être conscient que l'utilisation de lumière absorbée plus profondément dans le matériau, implique que les deux types de porteurs participent à la collection. Nous nous intéresserons en détail à ce problème au chapitre suivant (paragraphe 5.1.2).

Pour les diodes PIN, les problèmes sont similaires. La difficulté réside ici dans le choix d'une longueur d'onde raisonnable pour éviter la génération de porteurs dans la couche dopée, tout en ayant un profil de génération étroit par rapport à l'épaisseur de la zone intrinsèque. Toutefois, le fait d'utiliser une diode PIN, peut entraîner certains problèmes technologiques, tels que la contamination de la couche intrinsèque par des dopants (bore ou phosphore). D'autre part, comme la zone de champ interne s'étend à travers tout l'échantillon, on peut s'attendre à une dépendance du produit $\mu\tau$ en fonction de la position. Nous verrons ce problème au paragraphe 5.2.

Un point intéressant à étudier est la mesure, sur les diodes Schottky, des propriétés des trous. Normalement, ce type de structures serait impropre à cette mesure, à cause du courant de fuite important en polarisation directe. Néanmoins, on remarque expérimentalement qu'avec l'utilisation de structures avec une double barrière Schottky (contact frontal et arrière) le courant de fuite, pour un bon matériau a-Si:H, peut être maintenu à une très faible valeur. Le problème est alors de générer les porteurs à l'extérieur de la zone de déplétion (qui doit être la plus étroite possible) pour éviter l'effet représenté à la figure 4.8. On peut ainsi mesurer avec relativement de confiance les propriétés des trous, sans devoir utiliser des diodes PIN, et en évitant ainsi le problème des zones dopées.

Reste à déterminer la gamme d'épaisseurs optimales pour TOF. Plus l'épaisseur est petite, plus la capacité augmente, influençant ainsi la charge photogénérée maximale, ainsi que la constante de temps RC. Comme d'autre part, le temps de transit diminue, la condition $t_D \gg \tau_{RC}$ devient rapidement limitative. De plus, il devient difficile de maintenir un gradient de génération beaucoup plus étroit que l'épaisseur, sans avoir des effets de surface ou de la zone

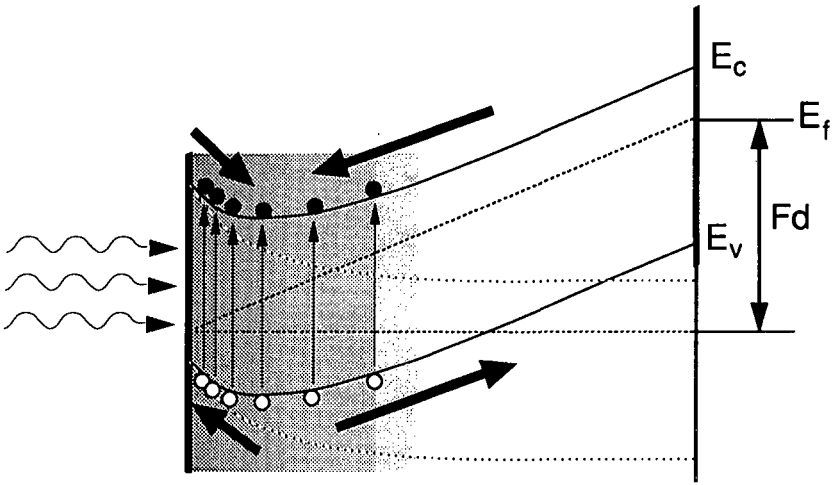


Figure 4.8: Effets de la génération dans la zone de déplétion d'un diode Schottky lors de la mesure des trous. Une part importante des trous, qui se déplacent en direction du contact frontal, est perdue pour la collection. Cette portion de charge "perdue" est dépendante du champ électrique externe F .

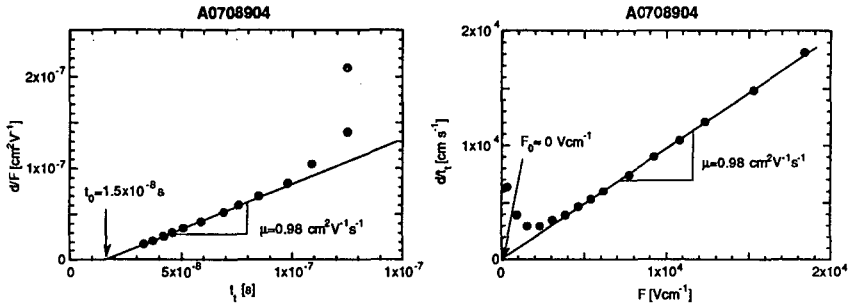
de déplétion. D'autre part, en augmentant trop l'épaisseur, on atteint rapidement la tension de claquage de la diode, puisque la fonction de collection de Hecht est inversement proportionnelle à d^2 . Pour le a-Si:H, la gamme d'épaisseurs optimales se situe ainsi entre 3 et 5 μm .

4.3.2 Détermination de la mobilité

Lorsque le régime de transport est non-dispersif, on peut calculer facilement la mobilité des porteurs, en connaissant le temps de transit (cf. paragraphe 4.2.3 pour la définition de celui-ci) et le champ externe appliqué, par la relation

$$\mu = \frac{d}{F t_t} \quad (4.34)$$

Pour cela, il est commode de représenter graphiquement d/F en fonction de t_t ou d/t_t en fonction de F et de vérifier que l'on obtient bien un comportement linéaire. Comme nous pouvons l'observer à la figure 4.9.a, seule une petite région où la collection est presque complète donne cette relation linéaire. Dans la représentation d/F (t_t), l'abscisse pour une ordonnée nulle t_0 est une fonction de la constante de temps RC ⁹⁸; si la capacité de l'échantillon diminue, t_0 diminue également. t_0 est également dépendant de la position de référence de l'échelle de temps lors de la mesure et de la synchronisation de l'oscilloscope. Cette représentation nous permet ainsi de corriger l'échelle de temps afin qu'elle soit indépendante du point de synchronisation de l'oscilloscope et de la constante RC . Dans la représentation $d/t_t(F)$ (cf. figure 4.9.b), l'abscisse pour une ordonnée nulle F_0 nous donne une valeur moyenne (à travers l'échantillon) du champ interne⁹⁹. Dans l'exemple de la figure 4.9.b, cette



Figures 4.9: Exemple de détermination de la mobilité μ_e des électron en régime non-dispersif par une représentation $dF(t_1)$ (fig. a) ou par une représentation $dt_1(F)$ (fig. b). La pente de la zone linéaire est égale à la mobilité.

valeur est quasi-nulle, par l'utilisation de Cr pour la barrière Schottky et la présence d'une zone de déplétion très étroite par rapport à l'épaisseur totale de l'échantillon ($d=3.25 \mu\text{m}$).

Lorsque le régime de transport est dispersif, la mobilité de dérive est dépendante de l'épaisseur et devient une fonction du champ. La dépendance du temps de transit (ou de la mobilité déduite au moyen de l'équation (4.26)) en fonction du champ appliqué permet alors de déterminer le facteur de dispersion (cf. formule (4.14).

4.3.3 Détermination du produit $\mu\tau$

Nous avons étudié au paragraphe 4.2.4 la fonction de Hecht, qui relie la charge collectée au champ électrique appliqué. La collection y est contrôlée par le produit mobilité de dérive-temps de piégeage profond $\mu\tau$. La détermination expérimentale de $\mu\tau$ demande donc,

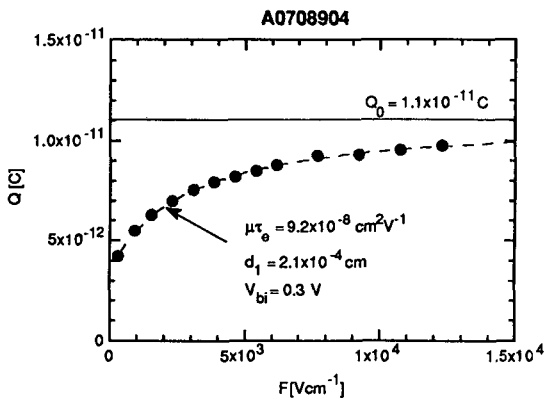


Figure 4.10: Charge collectée en fonction du champ externe appliqué pour un échantillon de $3.25 \mu\text{m}$ d'épaisseur pour une mesure du produit $\mu\tau_e$ des électrons.

tout d'abord, de mesurer la fonction de collection, c'est-à-dire la charge collectée en fonction de la tension appliquée. On va varier cette dernière entre une valeur nulle et une valeur susceptible de permettre la collection quasi-totale des porteurs photogénérés (cf. figure 4.10).

La quantité de charges photogénérées n'est généralement pas connue et doit être déterminée expérimentalement. Elle correspond à la collection maximum, c'est-à-dire à la valeur de saturation de la fonction de collection (pour un champ infini). Remarquons que, lors de mesures sur des échantillons très épais ($>10 \mu\text{m}$), lors d'analyse du transport des trous ou de matériaux défectueux, ce point de saturation n'est généralement pas atteint et doit, soit être déterminé numériquement, soit être estimé d'après le flux de photons.

Aux faibles tensions appliquées, le champ interne peut devenir important comparé au champ externe. Même si la zone de déplétion ne s'étend que sur une partie réduite de l'épaisseur de l'échantillon, celle-ci peut contrôler la collection aux faibles champs, comme nous pouvons le voir sur la figure 4.11. On simule cet effet en admettant que le champ dans la zone de déplétion est constant.

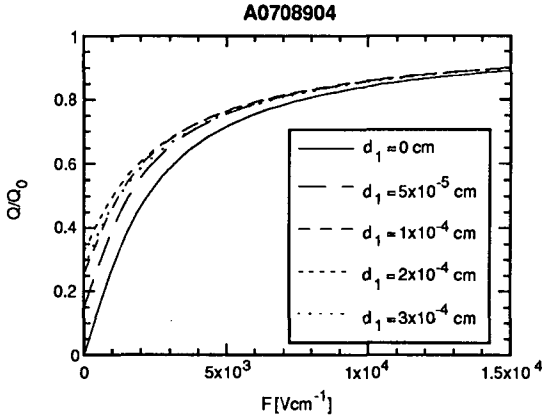


Figure 4.11: Effet de l'épaisseur de la zone de champ interne sur la fonction de collection normalisée (électrons) pour l'échantillon de la figure 4.10.

Connaissant la courbe de collection, on va utiliser la fonction de Hecht à 2 régions (équation (4.24)) et ajuster les paramètres Q_0 , $\mu\tau$ et d_j ; ce dernier paramètre représente la longueur de la zone de déplétion. Le champ dans la zone de déplétion est généralement défini en prenant une tension interne V_{bi} fixe raisonnable. Le choix de cette tension n'est pas critique, de même que l'hypothèse d'un champ interne constant sur une largeur d_j ; les changements sur la qualité de l'ajustement restent insignifiants, mais cette procédure reste importante dans le sens où elle permet de simuler l'effet de la zone de déplétion et donc d'obtenir des valeurs de produit $\mu\tau$ correctes. Toutefois, le paramètre d_j reste un paramètre d'ajustement qui ne correspond que qualitativement aux dimensions de la zone de déplétion. Il est courant d'admettre une tension interne de $V_{bi}=0.3 \text{ V}$ pour une diode Schottky avec un contact en chrome sur a-Si:H.

4.5. Les techniques de mesures similaires

Il existe également plusieurs techniques similaires à celle de TOF que nous avons décrite ci-dessus. Ces techniques, qui utilisent le même dispositif expérimental, permettent par des procédures de mesures où d'analyses différentes de déterminer par exemple le temps de vie (TOF à champ retardé), le profil de champ interne (efficacité de collection) ou la DOS dans les queues de bande (spectroscopie de post-temps de transit).

4.5.1. TOF à champ électrique retardé (DFTOF)

Cette technique ("Delayed Field TOF"), introduite par Mort¹⁰⁰ pour le a-Si:H et reprise par Spear¹⁰¹ et par Karg⁹⁶, permet de mesurer directement le temps de vie (temps de piégeage) des porteurs. Cette technique utilise un dispositif expérimental de TOF standard, où l'application du champ ne se fait plus avant, mais à un intervalle de temps Δt après la génération des porteurs. On mesure ici simplement la charge collectée Q , que l'on représente en fonction de Δt ; la pente de la décroissance de Q nous donne le temps de vie. Notons ici, comme l'a montré Corasco et al.¹⁰², que ce temps de vie représente un temps de piégeage (temps de vie d'un porteur avant d'être capturé par un piège profond) et non un temps de recombinaison (temps de vie avant capture par un centre de recombinaison et recombinaison avec un porteur de charge opposée). Un raffinement de cette technique, appelé "Differential Delayed Collection Field" (DDF), a récemment été présenté par Dietrich et al.¹⁰³; celui-ci permet de déterminer le profil de temps de vie et le profil de champ interne dans la moitié supérieure de l'échantillon.

4.5.2. L'efficacité de collection de charges

Dans le cas du transport non-dispersif, la forme de la transitoire de courant (avant le temps de transit) est fonction du champ interne. Pour un champ externe nul, ceci nous permet de déterminer le profil de champ dans une diode⁹⁷. Cette technique ne peut malheureusement être appliquée que pour des faibles valeurs de mobilité, de diffusion et de dispersivité. Afin d'éliminer ces problèmes, une technique a été développée par Vanderhaghen et Longeaud¹⁰⁴. Celle-ci consiste à mesurer la collection en fonction d'une tension directe appliquée sur la

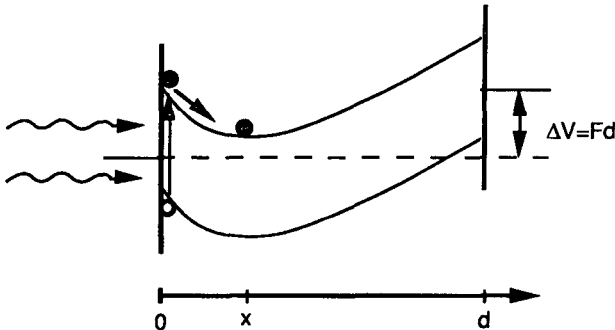


Figure 4.12: Principe de mesure du champ interne par l'efficacité de collection.

diode dont on veut déterminer le profil de champ interne. Si la dérivée du champ interne en fonction de la position est décroissante à travers tout l'échantillon (ou du moins une partie importante de celui-ci), en appliquant une tension directe sur le diode, nous aurons un point où le champ interne est annulé par le champ externe. Les électrons photogénérés en surface vont donc dériver seulement jusqu'à ce point (distance x de la surface) (cf. figure 4.12). Comme la collection est donnée par

$$Q = Q_0 \frac{x}{d} \quad (4.35)$$

connaissant la charge générée (par une mesure en polarisation inverse par TOF standard) et l'épaisseur d , la mesure de Q nous permet de déterminer le champ interne (égal au champ externe) à la position x . On peut également appliquer cette technique à une situation où le champ est croissant en mesurant la dérive des trous. Cette technique permet de mesurer le champ interne jusqu'à une profondeur x_{\max} telle que

$$x_{\max} < \mu\tau(x)F_i(x) \quad \text{pour } 0 < x < x_{\max}$$

La collection doit être limitée par le champ (externe + interne) et non par la longueur de dérive (produit $\mu\tau$).

4.5.3 La spectroscopie de post-temps de transit

Nous avons vu au paragraphe 4.2.1 et 4.2.2 que la forme de la transitoire de courant $i(t)$, dans le cas du transport dispersif, est une fonction de la distribution des états localisés. Après le temps de transit, le courant est fonction principalement de la réémission des pièges, alors que la distribution des porteurs reste toujours centrée autour du niveau de démarcation transitoire E^* (cf. modèle TROK au paragraphe 4.2.1). Comme les états au-dessus de E^* sont pratiquement vides (les porteurs dans ces états ont eu le temps d'être réémis et collectés), le courant est donné par⁹⁶

$$i(t \gg t_t) = \text{const } N(E^*) \frac{kT}{t} \quad (4.36)$$

où $E^* = kT \ln (v_0 t)$. Cette relation nous permet ainsi de déterminer de façon relative la densité d'états pour des énergies inférieures à $E^*(t_t)$. Une description détaillée des différentes approches et problèmes sur l'applicabilité de ce type de méthode a été publiée par Marshall¹⁰⁵.

5. Produits mobilité-temps de vie et les inhomogénéités

Après avoir présenté dans le chapitre précédent la technique de TOF, nous allons l'appliquer ici à la mesure du produit $\mu\tau$ (principalement des électrons) dans des diodes Schottky et PIN. Comme nous le verrons, la longueur d'onde de l'impulsion lumineuse utilisée pour la photogénération des porteurs influence particulièrement la valeur du produit $\mu\tau$ obtenu. Nous allons montrer que la variation des produits $\mu\tau$ en fonction de la longueur d'onde peut être mise en relation avec des profils de $\mu\tau$ à travers l'échantillon; nous ne démontrerons que cette relation par des mesures sur des échantillons avec des profils de densité de défauts profonds connus. Nous discuterons également le problème du transport et de la recombinaison dans le cas de la génération pour une lumière faiblement absorbée (TOF est normalement appliqué avec une lumière fortement absorbée).

Dans un deuxième temps, nous établirons que ce profil est dû à la zone de déplétion en faisant des mesures de produit $\mu\tau$ sans contact Schottky; nous tenterons alors d'obtenir quelques informations sur la valeur de la section efficace de capture des électrons par les liaisons pendantes. Finalement, nous utiliserons cette méthode pour analyser les variations de produits $\mu\tau$ dans des diodes PIN et des structures à bande interdite variable.

Les mesures de TOF présentées dans ce chapitre ont toutes été effectuées à température ambiante. Les temps d'intégration du courant ont été choisis de manière à être, d'une part, beaucoup plus grand que le temps de transit et d'autre part, suffisants pour que la charge piégée dans les queues de bandes soit négligeable par rapport à la charge piégée profondément; la charge collectée devient alors indépendante de la valeur exacte du temps d'intégration. Ce dernier était typiquement de 1-2 μs pour les électrons et de 20-50 μs pour les trous. Tous les produits $\mu\tau$ ont été évalués en utilisant la fonction de Hecht pour 2 zones donnée par l'équation (4.24).

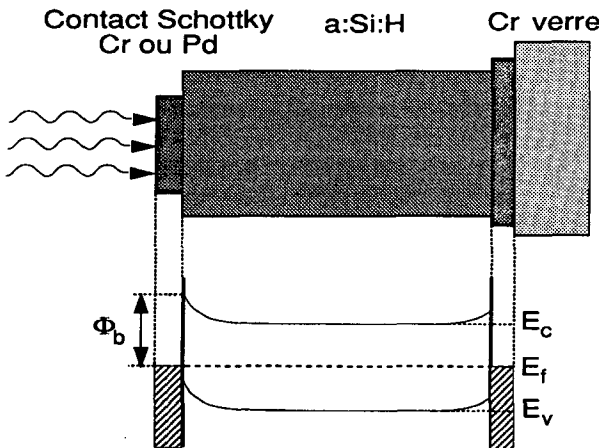


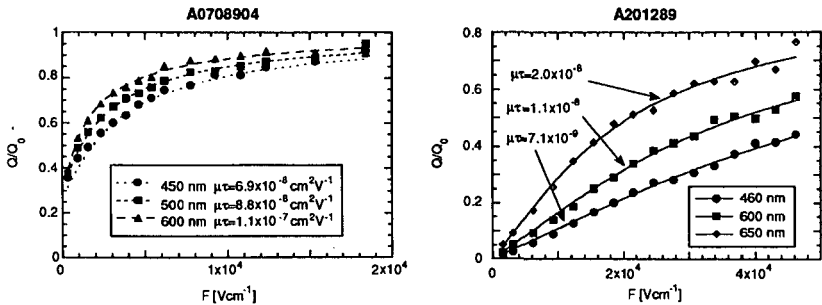
Figure 5.1: Structure et schéma de bande des échantillons avec contact Schottky.

5.1. Diodes Schottky et produits $\mu\tau$

Quel est l'effet d'un changement de la longueur d'onde sur la valeur du produit $\mu\tau$? Nous allons tenter ici d'y répondre et de voir quel profit nous pouvons tirer de cette influence. Les échantillons analysés ici ont été déposés, soit à Neuchâtel par la méthode VHF-GD⁸ (comme décrite dans le chapitre 2) (échantillons VHF), soit à Princeton par une technique RF-GD standard (Radio-Frequency Glow Discharge, cf. chapitre 2) (échantillons RF)^{106,107}. Une représentation de la structure des échantillons avec diode Schottky ainsi que du schéma de bande est donnée à la figure 5.1.

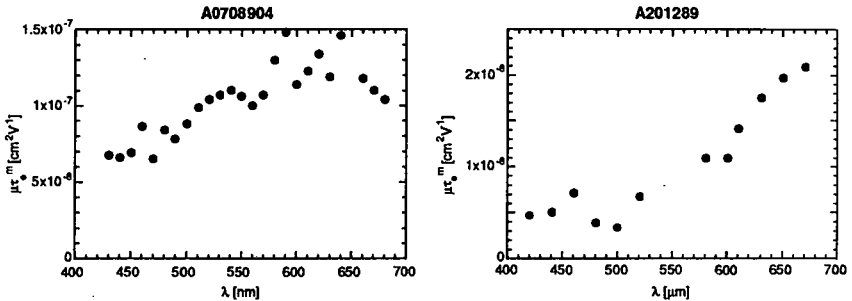
5.1.1 Effets de la longueur d'onde sur le produit $\mu\tau$

Prenons l'exemple de deux échantillons VHF et mesurons les courbes de collection (charge collectée en fonction du champ) à différentes longueurs d'onde et les valeurs correspondantes du produit $\mu\tau_e^m$ des électrons, où $\mu\tau_e^m$ représente la valeur apparente (ou mesurée) déterminée à l'aide la fonction de Hecht (4.24). D'après les figures 5.2, il apparaît que la longueur d'onde influence la valeur apparente du produit $\mu\tau_e$. Pour y voir plus clair, analysons les figures 5.3 où le produit $\mu\tau_e^m$ apparent est représenté en fonction de la longueur d'onde λ . $\mu\tau_e$ croît pour des longueurs d'ondes croissantes. Comme nous l'avons découvert au chapitre précédent, le produit $\mu\tau$ est particulièrement sensible à la zone où se fait la génération. Il est donc tentant de remplacer dans cette représentation graphique la longueur d'onde par la longueur de pénétration de la lumière, c'est-à-dire l'inverse du coefficient d'absorption α . Nous obtenons ainsi les figures 5.4. Si nous pouvons démontrer que cette représentation est en relation directe avec le profil du produit $\mu\tau$ à l'échantillon, nous aurons ainsi trouvé une méthode originale pour extraire une information sur la variation spatiale du produit $\mu\tau$. Il est à noter que l'information spatiale du produit $\mu\tau$ est déjà contenue dans une courbe de collection, malheureusement celle-ci est masquée par l'intégration sur l'épaisseur de l'échantillon; plus on s'éloigne de l'endroit de la génération, plus la contribution à la collection devient faible (cf.

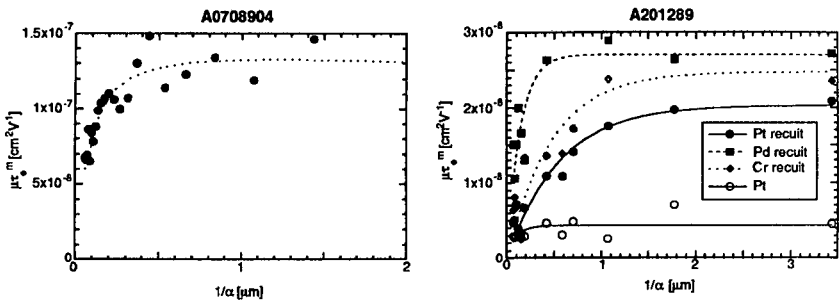


Figures 5.2: Fonctions de collections des électrons pour deux échantillons VHF de $3.25 \mu m$ avec contact Schottky en Cr (a) et de $6.5 \mu m$ avec contact Schottky en Pt (b), mesurées à différentes longueurs d'onde ainsi que les produits apparents $\mu\tau_e^m$ correspondants.

paragraphe 4.2.4). Généralement, quelles que soient les conditions de mesure (longueur d'onde, température, etc) ou la structure de l'échantillon, nous avons constaté (expérimentalement et par simulation) que ces courbes sont quasi-indiscernables d'une fonction de Hecht à 2 zones. Seules les courbes mesurées sur un échantillon avec une zone frontale très défectueuse exhibent une zone plus plate à faible champ, avant d'augmenter plus fortement. Ainsi, pour obtenir une information spatiale, il nous faut introduire une variable supplémentaire dans les conditions de mesure; la variation du profil de génération semble être une candidate évidente pour nous fournir cette information.



Figures 5.3: Produits apparents μ_e^m des électrons pour deux échantillons VHF de $3.25 \mu\text{m}$ avec contact Schottky en Cr (a) et de $6.5 \mu\text{m}$ avec contact Schottky en Pt (b), mesurés à différentes longueurs d'onde.



Figures 5.4: Produits apparents μ_e^m des électrons pour deux échantillons VHF de $3.25 \mu\text{m}$ avec contact Schottky en Cr (a) et de $6.5 \mu\text{m}$ avec différents contacts Schottky (b) en fonction de la longueur de pénétration de la lumière.

5.1.2 TOF avec deux types de porteurs

Avant d'aller plus loin dans cette étude, il nous faut discuter le problème du transport dans une expérience de TOF lorsque les 2 types de porteurs (électrons et trous) participent au photocourant. Dans le cas où une impulsion de lumière fortement absorbée est utilisée pour la génération, seul un des types de porteurs va contribuer à la collection, puisque cette dernière

est proportionnelle au chemin parcouru (cf. paragraphe 4.2.4). Si l'on augmente la longueur d'onde de la lumière utilisée, le profil de génération devenant plus profond, les 2 types de porteurs vont contribuer à la collection. De plus, nous pourrions nous attendre à une influence, sur le $\mu\tau^m$ apparent, d'effets de recombinaison favorisés par la plus grande longueur d'interaction entre les distributions d'électrons et de trous.

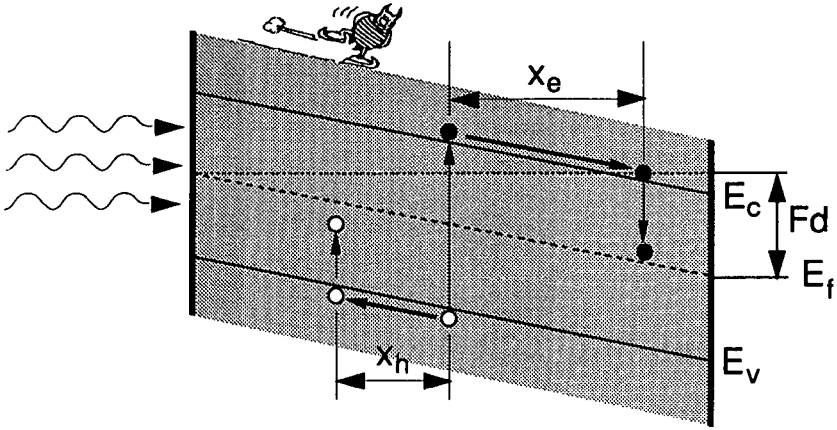


Figure 5.5: Représentation schématique de la génération et du piégeage profond d'une paire électron-trou dans le cas d'une illumination (quasi) homogène.

Prenons le cas schématisé sur la figure 5.5. La collection totale va être donnée par la contribution des électrons se déplaçant vers le contact arrière et des trous se déplaçant vers l'avant:

$$Q = \frac{Q_0}{d} (x_e + x_h) \quad (5.1)$$

Avec un profil de génération exponentielle ($x=0$ au contact où se fait la génération), la concentration de charges au moment de la génération est donnée par

$$q_0(x, \alpha) = Q_0 \alpha \exp(-\alpha x) \quad (5.2)$$

Pour un échantillon homogène (pas de profil de produit $\mu\tau$), sans zone de champ interne, en utilisant la fonction de Hecht (4.19) et l'équation (5.1), on obtient pour la collection (en négligeant la recombinaison!) dans le cas du profil de génération (5.2):

$$Q(F, \alpha) = \frac{Q_0 \alpha}{d} \int_0^d \exp(-\alpha x) \left[\mu\tau_e F \left(1 - \exp\left(\frac{x-d}{\mu\tau_e F}\right) \right) + \mu\tau_h F \left(1 - \exp\left(\frac{-x}{\mu\tau_h F}\right) \right) \right] dx \quad (5.3)$$

où le premier terme de l'intégral est la contribution des électrons à la collection et le second la contribution des trous.

Pour cerner l'influence de ces deux contributions sur le produit $\mu\tau$, admettons tout d'abord que le produit $\mu\tau_h$ des trous est identique au produit $\mu\tau_e$ des électrons et négligeons la

recombinaison. Si la charge photogénérée Q_0 est constante, la charge collectée maximum (collection totale pour les très grands champs) Q_0^m n'est pas dépendante de la longueur d'onde. Pour une lumière fortement absorbée, la contribution des trous à la collection est négligeable, puisque le chemin parcouru x_h est limité par la proximité du contact. En augmentant la longueur d'onde, cette limitation s'estompe sans que la contribution des électrons ne diminue (le chemin parcouru par les électrons n'est limité par le contact arrière qu'aux très grands champs, lorsque l'épaisseur $d < F\mu\tau_e$ la longueur de dérive). D'autre part, plus on approche d'une génération uniforme, plus une portion donnée de la collection totale (prenons 80% par exemple) est obtenue à un plus faible champ, car la distance moyenne que les électrons ont à parcourir diminue. Nous avons en fait une diminution de l'épaisseur effective de l'échantillon. Nous aurons donc un produit apparent $\mu\tau_e^m$ qui augmente légèrement avec l'augmentation de la longueur d'onde.

Si $\mu\tau_h=0$, la collection totale va varier de $Q=Q_0^m=Q_0$ pour une lumière fortement absorbée jusqu'à $Q=Q_0^m=Q_0/2$ pour une lumière uniformément absorbée, puisque la valeur moyenne de $x_e=d/2$ et $x_h=0$. Pratiquement lors d'une mesure, la valeur de Q_0 n'est pas connue et doit être déterminée numériquement (par ajustement des paramètres de la fonction de Hecht). La valeur Q_0^m extraite dans le cas de la lumière uniformément absorbée vaudra donc $Q_0^m=Q_0/2$. La valeur de $\mu\tau_e^m$ déterminée sera ici la même que celle trouvée dans le cas où $\mu\tau_h=\mu\tau_e$ (la situation est identique mais avec 2 fois moins de porteurs). Pour la suite de ce chapitre, nous ne ferons plus de distinctions entre Q_0 et Q_0^m , le second étant la valeur mesurée

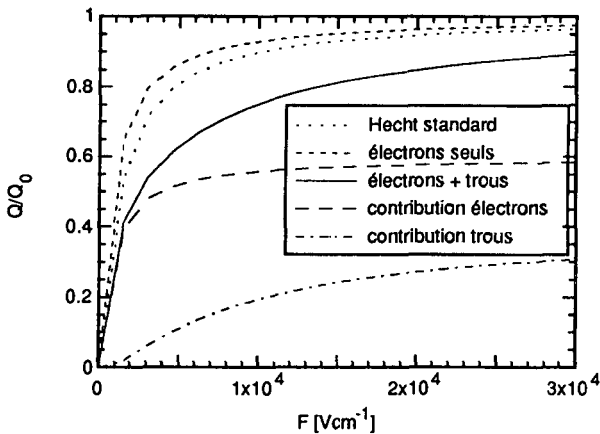
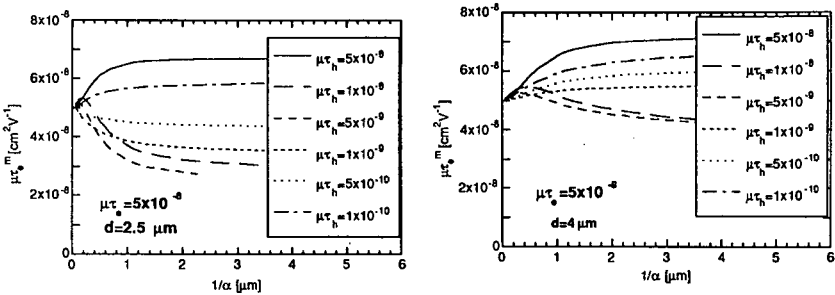


Figure 5.6: Fonctions de collection normalisées calculées à l'aide de l'équation (5.3) pour un coefficient d'absorption de $\alpha=1000 \text{ cm}^{-1}$ et un échantillon homogène de $3.25 \mu\text{m}$ (échantillon A0708904 de la figure 5.2.a) avec $\mu\tau_e=1.5 \times 10^{-7}$ et $\mu\tau_h=1.5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}$. La courbe pleine représente la courbe mesurée formée des contributions des électrons et des trous. La courbe en pointillé représente la fonction de Hecht pour les électrons et la courbe supérieure la collection des électrons pour des trous immobiles.

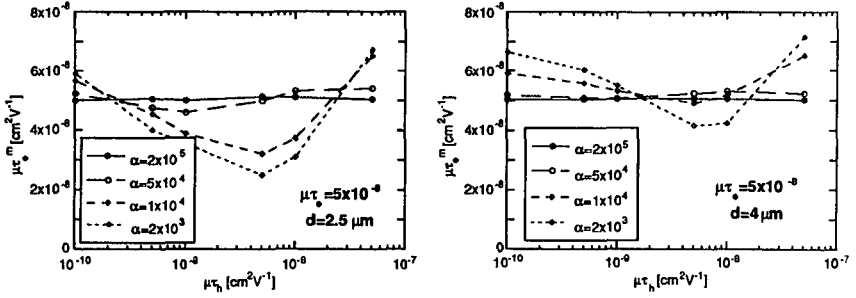
du premier (déterminée par ajustement de la fonction de Hecht à la courbe de collection).

Si les produits $\mu\tau$ des trous et des électrons sont inégaux, nous allons obtenir des courbes de collection telles que celles représentées à la figure 5.6 (normalisées ici par rapport à la charge photogénérée Q_0). Il s'agit ici en fait de la somme de deux fonctions de collection (une pour chaque type de porteurs) calculée à l'aide de l'équation (5.3). Si le produit $\mu\tau_h \ll \mu\tau_e$, la charge collectée maximale (collection totale) va être sous-estimée et le produit $\mu\tau_e^m$ déterminé sera contrôlé essentiellement par $\mu\tau_e$. Pour une absorption uniforme, si $\mu\tau_h = \mu\tau_e$ ou que $\mu\tau_h \approx 0$, la valeur $\mu\tau_e^m$ sera légèrement plus grande que $\mu\tau_e$, comme nous l'avons vu plus haut. Pour un domaine assez large de valeurs $\mu\tau_h \ll \mu\tau_e$, la valeur $\mu\tau_e^m$ sera comprise entre $\mu\tau_h$ et $\mu\tau_e$. Les figures 5.7 et 5.8 explicitent ces différents effets en fonction du rapport $\mu\tau_h/\mu\tau_e$ et de la longueur d'onde pour deux épaisseurs d'échantillons ($d=2.5$ et $4 \mu\text{m}$) avec une valeur de $\mu\tau_e=5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}$. Ces relations ont été obtenues par calcul des courbes de collection au moyen de l'équation (5.3) (jusqu'à un champ maximum égal à $F=2.5 \times 10^4 \text{ Vcm}^{-1}$), courbes qui ont ensuite été traitées comme des courbes expérimentales par ajustement de la fonction de Hecht à 2 zones (4.24) pour obtenir le produit $\mu\tau^m$. On voit que plus l'échantillon est mince, plus les variations sont importantes. Les plus grandes variations de $\mu\tau_e^m$ sont obtenues dans ces deux exemples numériques pour un rapport $\mu\tau_e/\mu\tau_h$ valant entre 5 et 20, alors que les valeurs courantes admises pour le a-Si:H intrinsèque varient entre 10 et 100. On peut donc s'attendre à observer ce genre d'effets lors de mesures de produit $\mu\tau$ sur le a-Si:H.

Il faut toutefois faire attention que les relations présentées ci-dessus sont dépendantes de la fenêtre de mesure (c'est-à-dire le temps d'intégration de la charge collectée), du nombre de points de mesure, du champ maximum appliqué, de l'épaisseur, et ne représentent en aucun cas une règle absolue, mais une tendance. A cet effet, il faudra être également prudent lors d'interprétation de mesures du produit $\mu\tau_h$ des trous ou dans le cas d'autres alliages ou matériaux où le rapport des produits $\mu\tau$ serait inversé. Toute personne, voulant mesurer correctement un produit $\mu\tau$ dans sur un échantillon donné, doit savoir comment le produit $\mu\tau$ du type de porteurs sous investigation est influencé par la contribution de l'autre type de porteurs.



Figures 5.7: Produits apparents $\mu\tau_e^m$ des électrons calculés en fonction du coefficient d'absorption pour un échantillon de $2.5 \mu\text{m}$ (a) et $4 \mu\text{m}$ (b) pour un champ maximum appliqué de $2.5 \times 10^4 \text{ Vcm}^{-1}$, $\mu\tau_e=5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}$ et différentes valeurs de produit $\mu\tau_h$.



Figures 5.8: Produits apparents $\mu\tau_e^m$ des électrons calculés en fonction de $\mu\tau_h$ pour un échantillon de $2.5 \mu\text{m}$ (a) et $4 \mu\text{m}$ (b) pour un champ maximum appliqué de $2.5 \times 10^4 \text{ Vcm}^{-1}$, $\mu\tau_e = 5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}$ et différentes valeurs du coefficient d'absorption.

Que va-t-il se passer si l'on tient compte de la recombinaison? Quel est l'effet de la longueur d'onde sur le terme de recombinaison? La recombinaison peut prendre deux formes: mono-moléculaire (un des porteurs est piégé sur un centre de recombinaison, puis un porteur de signe opposé est piégé à son tour sur le même centre) et bi-moléculaire (où les paires électron-trou recombinent directement). Si l'excès de charges photogénérées n'est pas trop élevé pour ne pas perturber l'occupation des défauts profonds, les deux événements de piégeage pour une recombinaison mono-moléculaire sont complètement découplés (le premier événement n'a aucune influence sur le second). Ils sont alors indistinguable (et font partie) des événements de piégeage profond observés dans une mesure de TOF. Les seules pertes par recombinaison à considérer ici (pour l'effet de la longueur d'onde) sont donc les pertes par recombinaison bi-moléculaire. La diminution de la concentration d'électrons libres n par recombinaison (bi-moléculaire) est donnée par¹⁰⁸:

$$\frac{dn}{dt} = -bnp \quad (5.4)$$

avec p la concentration de trous libres et $b = 4\pi r_c D$, où r_c est égal au rayon de capture coulombien et D le coefficient de diffusion. En admettant que les densités d'électrons n et de trous p générées soit égales, $n(x,t=0) = p(x,t=0)$, et en négligeant la dispersion (normale et anormale), le piégeage profond et les pertes par recombinaison (faible piégeage et faible recombinaison), on obtient pour les distributions des concentrations de trous et d'électrons en fonction du temps, pour la distribution exponentielle donnée par la fonction (5.2):

$$q_e(x,t) = Q_0 \alpha \exp(-\alpha(x - \mu_e Ft)) \quad \text{pour } x \geq \mu_e Ft \quad (5.5)$$

$$q_e(x,t) = 0 \quad \text{pour } x < \mu_e Ft$$

$$q_h(x,t) = Q_0 \alpha \exp(-\alpha(x + \mu_h Ft)) \quad (5.6)$$

La quantité de charges Q_{rec} ayant recombinié pendant la durée de transit t_t des électrons (lorsque les électrons ont transité $q_e(x, t > t_t) = 0$ pour tout x) à travers l'échantillon est donnée par intégration de la formule (5.4) sur la longueur et le temps de superposition des distributions de trous et d'électrons. On obtient donc

$$Q_{rec} = b (Q_0 \alpha)^2 \int_0^{t_t} \frac{d}{\mu_e F t} \int \exp(-\alpha(2x + Ft(\mu_h - \mu_e))) dx dt \quad (5.7)$$

ce qui nous donne

$$Q_{rec} = b \frac{Q_0^2 \alpha}{2} \int_0^{t_t} \exp(-\alpha Ft(\mu_h - \mu_e)) [\exp(-2\alpha\mu_e Ft) - \exp(-2\alpha d)] dt \quad (5.8)$$

et

$$Q_{rec} = b \frac{Q_0^2}{2} \left[\frac{1}{Ft_t(\mu_h + \mu_e)} (1 - \exp(-\alpha Ft_t(\mu_h + \mu_e))) - \exp(-2\alpha d) \frac{1}{Ft_t(\mu_h - \mu_e)} (1 - \exp(-\alpha Ft_t(\mu_h - \mu_e))) \right] \quad (5.9)$$

En posant $\mu_e + \mu_h \approx \mu_e$, on obtient

$$Q_{rec} = b \frac{Q_0^2}{2\mu_e Ft_t} [1 - \exp(-\alpha\mu_e Ft_t) + \exp(-2\alpha d) (1 - \exp(\alpha\mu_e Ft_t))] \quad (5.10)$$

Comme le temps de transit des électrons vaut

$$t_t \approx \frac{d}{\mu_e F} \quad (5.11)$$

on obtient finalement

$$Q_{rec} \approx b \frac{Q_0^2}{2d} [1 - 2\exp(-\alpha d) + \exp(-2\alpha d)] \quad (5.12)$$

Si l'on se limite à des longueurs d'onde telles que $\alpha d \geq 1$ (ce qui sera pratiquement toujours le cas dans cette thèse), le terme dans la parenthèse vaut à peu près un et l'on obtient finalement

$$Q_{rec} \approx b \frac{Q_0^2}{2d} \quad (5.13)$$

La charge perdue par recombinaison devrait donc être à peu près indépendante de α pour une charge photogénérée Q_0 constante. En fait, si l'on regarde strictement l'effet de la recombinaison sur la charge collectée, celui-ci devrait même diminuer avec une augmentation de la longueur d'onde. En effet, plus les distributions d'électrons et de trous se chevauchent sur une grande distance, plus la distance parcourue par les porteurs avant de recombinaison est grande, contribuant ainsi un peu à la collection. Si on tient compte de la dispersion et/ou que la

recombinaison et piégeage ne sont plus faibles, les pertes par recombinaison vont diminuer avec l'augmentation de la longueur d'onde, puisque la densité de porteurs diminue, même si cela contribue à augmenter le temps d'interaction (car le terme de recombinaison va avec le carré de la densité de porteurs). Il faut relever que les variations de $\mu\tau$ observées plus haut (sur les figures 5.2 à 5.4) ne sont toutefois pas causées par une diminution de la recombinaison, comme nous pourrions le voir au paragraphe 5.1.6.

Notons ici que cet effet de recombinaison peut être quantifié par une mesure de TOF en double injection¹⁰⁹ où l'on photogénère (forte absorption) des porteurs de part et d'autre de l'échantillon. Sous l'effet du champ, une distribution de trous et d'électrons dérivent en sens opposé et se chevauchent. On peut ainsi, par comparaison avec une mesure avec une photogénération d'un côté seulement, déterminer la perte de charges par recombinaison (celle-ci est pratiquement négligeable dans une mesure de TOF⁹⁶). Il a été ainsi démontré que, lors d'une mesure par TOF en fonction de la longueur d'onde, l'effet de recombinaison est négligeable par rapport aux effets de piégeage profond.

5.1.3 Détermination d'un profil de produit $\mu\tau$

Afin de montrer que la représentation de $\mu\tau^m$ en fonction de $1/\alpha$ est une image du profil de produit $\mu\tau$ de l'échantillon, nous avons essayé de produire des échantillons volontairement non-uniformes. Pour cela nous avons dans un premier temps dégradé un échantillon avec une lumière plus ou moins fortement absorbée. Comme le champ interne de la zone de déplétion du contact Schottky sépare les charges et réduit ainsi considérablement la dégradation dans cette zone, les contacts supérieurs ont été évaporés après celle-ci. 2 bouts de l'échantillon A070890 de 3.25 μm d'épaisseur ont été dégradés avec une lumière de 400 nm ($1/\alpha \approx 0.05$

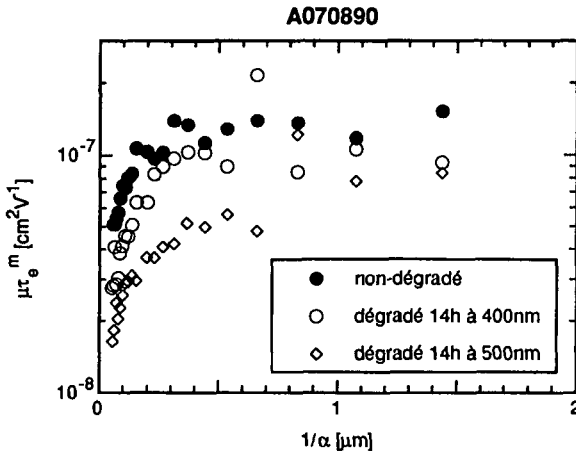


Figure 5.9: Produits apparents $\mu\tau_e^m$ des électrons en fonction de la profondeur d'absorption dans l'état non-dégradé, et pour une dégradation non-uniforme de l'échantillon avec des lumières de longueur d'onde de 400 et 500 nm.

μm) et 500 nm ($1/\alpha \approx 0.12\ \mu\text{m}$) et d'une largeur de bande de 40 nm . Les résultats obtenus (après évaporation de contacts chrome) pour le produit $\mu\tau_c^m$ des électrons, comparés aux résultats obtenus sur le même échantillon non-dégradé (avec contact Schottky en chrome), sont présentés sur la figure 5.9; $\mu\tau_c^m(1/\alpha)$ est fortement influencé par le profil de dégradation et peut être mis en rapport (au moins quantitativement) avec celui-ci.

Quelle sont les possibilités d'analyse de la structure interne d'un échantillon avec cette technique? Pour répondre à la question, un échantillon de a-Si:H consistant en une couche de bonne qualité de $3\ \mu\text{m}$ d'épaisseur suivie d'une couche très défectueuse de $0.3\text{-}0.4\ \mu\text{m}$ (déposée à basse température) a été produit (cf. figure 5.10). Les résultats de la figure 5.11 nous montre que le produit $\mu\tau_c^m(1/\alpha)$ n'est pas apte ici à nous indiquer la forme de la zone défectueuse. L'épaisseur de celle-ci est déterminée correctement, surtout si l'on regarde le paramètre d_1 , déduit par ajustement de la fonction de Hecht à deux zones (cf. paragraphe 4.2.4); ce dernier est donné par la collection pour un champ externe nul, et représente l'épaisseur apparente de la zone de champ interne. Pour une lumière complètement absorbée dans la zone défectueuse, les porteurs ne parviennent pas à échapper à celle-ci (faible $\mu\tau_c^m$) et la collection (à champ externe nul) en découlant est petite (d_1 petit). Lorsque la longueur d'onde augmente, la collection augmente également, puisque le rapport entre charges générées dans la zone défectueuse et charges totales diminue. Enfin, lorsque la majorité des charges sont générées en dehors de la zone défectueuse, nous obtenons le comportement "normal", où d_1 diminue avec une augmentation de la longueur d'onde, car de plus en plus de charges sont générées en dehors de la zone de champ interne; pour un champ externe nul, la charge collectée diminue. Remarquons que la valeur exacte du paramètre d_1 n'a que peu de signification, puisque le champ interne n'est pas connu et admis constant sur la longueur d_1 (cf. paragraphe 4.3.3).

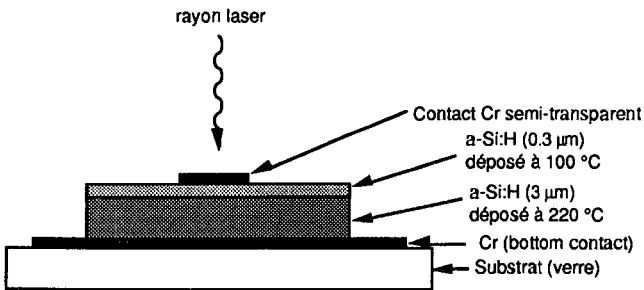


Figure 5.10: Structure de l'échantillon A071190

Les deux exemples ci-dessus ont démontré que cette méthode d'analyse du produit $\mu\tau^m$ apparent en fonction de la longueur d'onde, couplée à une mesure du spectre d'absorption, permet de déterminer, au moins qualitativement, le profil de $\mu\tau$. Les dimensions de structures simples peuvent aussi être déterminées. Rappelons ici que cette technique n'est applicable qu'à la caractérisation d'une zone à faible $\mu\tau$ dans la partie supérieure de l'échantillon (cf. paragraphe 4.2.4).

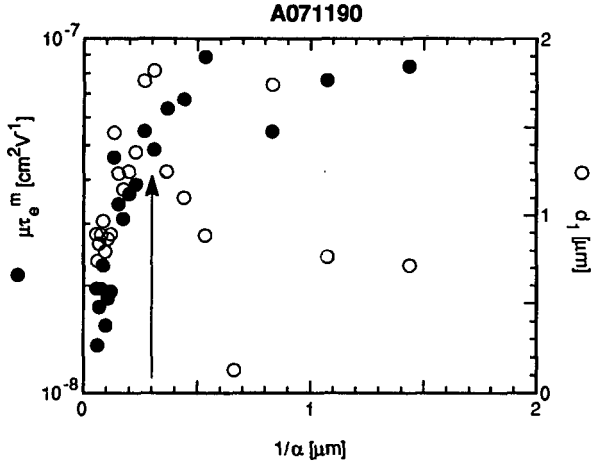


Figure 5.11: Produit apparent $\mu\tau_e^m$ des électrons et valeur du paramètre d_1 en fonction de la profondeur d'absorption pour l'échantillon de la figure 5.10.

5.1.4 Profils de produit $\mu\tau$ dans les diodes Schottky

Comme nous venons de le montrer, la représentation $\mu\tau^m(1/\alpha)$ est une image du profil de produit $\mu\tau$ à travers l'échantillon. Dans ce paragraphe, nous allons comparer plusieurs échantillons de différentes épaisseurs, différents états du a-Si:H (tels que déposé ou recuit) et différents types de contacts Schottky en utilisant divers matériaux (Cr : chrome, Pt : platine, Pd : palladium) pour varier la hauteur de barrière; la hauteur de barrière Φ_b dépend de la fonction de travail du métal Φ_m (cf. figure 5.12 et table 5.1) et de la densité d'états

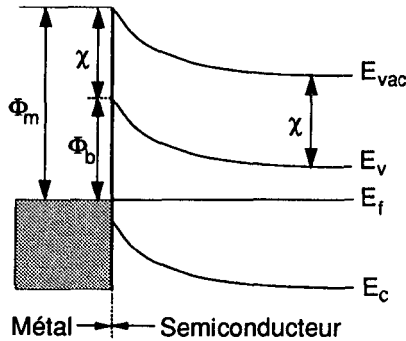


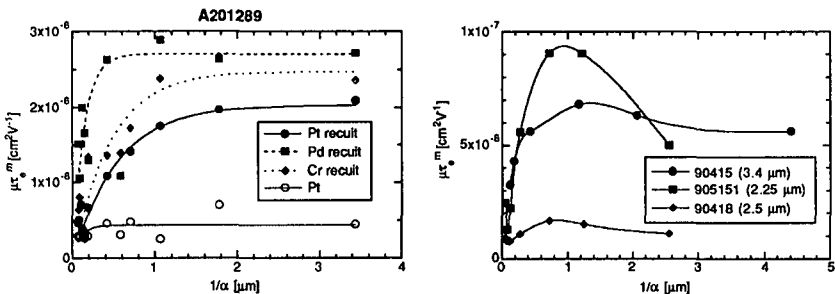
Figure 5.12: Représentation schématique du diagramme de bande d'une diode Schottky. Φ_m est la fonction de travail, Φ_b la hauteur de barrière et χ l'affinité électronique.

d'interface¹¹⁰. Dans un deuxième temps, nous allons tenter de quantifier la valeur du produit $\mu\tau_c$ dans la zone à faible temps de vie (ou faible $\mu\tau$) pour un des échantillons.

Métal	Fonction de travail ϕ_m [eV]
Pt	5.65
Pd	5.12
Au	5.1
Cr	4.5
Al	4.28
Mg	3.66

Table 5.1: Valeur de la fonction de travail pour différents métaux ¹¹¹.

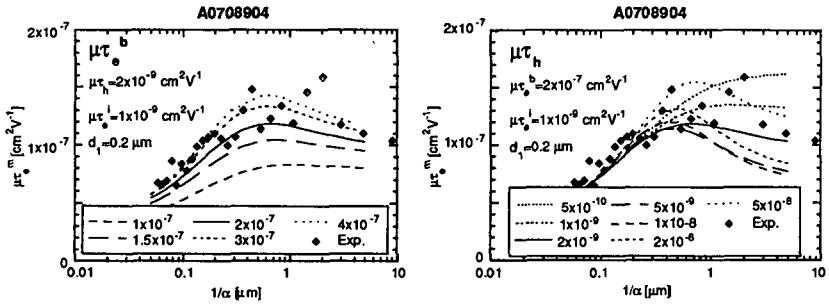
Sur les figures 5.13, nous avons représenté la variation de produits $\mu\tau_c^m$ apparents des électrons en fonction de $1/\alpha$ pour deux échantillons et différents métaux pour le contact Schottky. Chaque diode exhibe une variation prononcée de $\mu\tau_c^m$ en fonction de la longueur d'onde. Pour une génération proche de la surface, $\mu\tau_c^m$ est inférieur d'un facteur 3-5 à la valeur maximum atteinte pour une lumière uniformément absorbée. Cette valeur maximum varie d'ailleurs d'une diode à l'autre, probablement à cause du manque d'uniformité des échantillons déposés. On peut en déduire que tous ces échantillons présentent un produit $\mu\tau_c^i$ dans une zone proche de la surface qui est inférieure à la valeur de volume $\mu\tau_c^b$. Nous devons ici répondre à la question de l'origine de cet effet. Celui-ci peut provenir de la mobilité, ou du temps de vie et dans ce dernier cas, d'une zone défectueuse ou d'une modification de la section efficace (changement de la nature des défauts). Les effets du choix du métal pour le contact Schottky sont ici peu clairs, probablement masqués par l'influence sur la hauteur de barrière de différents états de surface des échantillons (les évaporations des contacts n'ont pas été effectuées simultanément). Même en normalisant les courbes à une même valeur maximum pour la valeur de $\mu\tau_c$, les différences sont faibles et la variation de $\mu\tau$ ne semble pas dépendre de la hauteur de barrière. Pour des échantillons minces (cf. figure 5.13.b), comme nous l'avons vu au paragraphe 5.1.2, $\mu\tau_c^m(1/\alpha)$ diminue aux faibles absorptions après avoir atteint



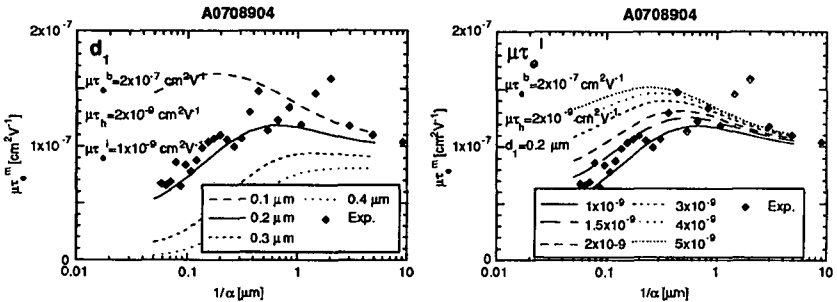
Figures 5.13: Produits apparents $\mu\tau_c^m$ des électrons en fonction de la longueur de pénétration pour l'échantillon VHF A201289 de 6.5 μm d'épaisseur et différents contacts Schottky (a) et pour 3 échantillons RF avec contact Schottky en Palladium (b).

un maximum.

Quelle est la valeur du produit $\mu\tau_e^i$ dans la zone à faible $\mu\tau$? Pour répondre à cette question, nous avons fait l'hypothèse que l'échantillon peut être approché par un modèle à deux couches homogènes, une couche défectueuse du côté où se fait la génération et le reste de l'échantillon. Nous avons ainsi quatre paramètres ajustables: l'épaisseur d_1 et le produit $\mu\tau_e^i$ de la zone à faible $\mu\tau$, le produit de volume $\mu\tau_b^p$ et le produit $\mu\tau_h$ des trous. Ce dernier est admis constant dans tout l'échantillon; c'est une hypothèse raisonnable étant donné que la couche proche de la surface, même si elle est défectueuse, ne va que très peu influencer la collection des trous (les considérations sont les mêmes que pour l'influence de la zone arrière de l'échantillon sur la collection des électrons, cf. paragraphe 4.2.4). On va, pour l'ensemble de ces quatre paramètres variables de ce modèle, calculer (au moyen d'une forme modifiée de l'équation (5.3) pour tenir compte de l'inhomogénéité du produit $\mu\tau_e$) les courbes de collection en fonction de la longueur d'onde et ajuster une fonction de Hecht à 2 zones (fonction (4.24)) à celles-ci. On va ensuite ajuster les quatre paramètres variables afin de suivre au mieux les



Figures 5.14: Produits apparents $\mu\tau_e^m$ calculés en fonction de la profondeur de pénétration pour différentes valeurs de (a) $\mu\tau_b^p$ et (b) $\mu\tau_h$, comparés avec les valeurs expérimentales de l'échantillon A0708904 de la figure 5.4.a.



Figures 5.15: Produits apparents $\mu\tau_e^m$ calculés en fonction de la profondeur de pénétration pour différentes valeurs de (a) d_1 et (b) $\mu\tau_e^i$, comparés avec les valeurs expérimentales de l'échantillon A0708904 de la figure 5.4.a.

valeurs expérimentales $\mu\tau_e^m(1/\alpha)$ de l'échantillon A0708904 de la figure 5.4.a. Ces procédures numériques sont d'ailleurs similaires à celles utilisées dans le paragraphe 5.1.2.

On peut séparer ici l'influence de $\mu\tau_e^b$ et $\mu\tau_h$ (cf. figures 5.14) de d_1 et $\mu\tau_e^i$ (cf. figures 5.15) sur le produit apparent $\mu\tau_e^m(1/\alpha)$. $\mu\tau_e^b$ et $\mu\tau_h$ influencent principalement la courbe aux grandes longueurs de pénétration, $\mu\tau_e^b$ donnant la magnitude de $\mu\tau_e^m$ alors que $\mu\tau_h$ ajuste la diminution de $\mu\tau_e^m(1/\alpha)$ avec l'augmentation de la longueur de pénétration. d_1 et $\mu\tau_e^i$ influencent la courbe aux faibles longueurs de pénétration; d_1 modifie la position du maximum sans changer la pente, alors que $\mu\tau_e^i$ modifie la pente sans changer beaucoup la position du maximum. On a ainsi la possibilité d'ajuster chaque paramètre de façon presque indépendante.

Les meilleurs ajustements ont été obtenus pour une épaisseur de la zone à faible $\mu\tau$ $d_1 \approx 0.2-0.3 \mu\text{m}$ avec un produit $\mu\tau_e^i \approx 1 \times 10^{-9} - 4 \times 10^{-9} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}$ et $\mu\tau_e^b \approx 2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}$. L'estimation du produit $\mu\tau_h$ des trous nous a donné $\mu\tau_h \approx 2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}$, valeur qui est très proche de la valeur mesurée $\mu\tau_h = 2.4 \times 10^{-9} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}$ par TOF à 500 nm (par ajustement de la fonction de Hecht). Remarquons ici que la valeur maximum mesurée de $\mu\tau_e^m$ est sensiblement plus faible que la valeur de volume $\mu\tau_e^m$. Plus la diminution du produit apparent $\mu\tau_e^m$ sera grande, pour une augmentation de la longueur de pénétration due à l'influence des trous, plus la valeur de $\mu\tau_e^m$ sera sous-évaluée.

5.1.5 Profils de mobilité ou profils de temps de vie?

Nous devons encore résoudre la question de l'origine des variations de $\mu\tau_e^m$ en fonction de $1/\alpha$, et tout d'abord déterminer si l'effet provient de la mobilité ou du temps de vie. Nous avons vu au paragraphe 4.2.5 que le produit $\mu\tau$ de TOF ne dépend que de la mobilité de bande μ_0 et du temps-de piégeage profond τ_0 , ce dernier dépendant de la densité de pièges profonds et de leur section efficace de capture. Si l'origine des variations de $\mu\tau_e^m$ est dans la mobilité de bande μ_0 (ou dans des modifications du seuil de mobilité, cf. chapitre 6), nous devrions

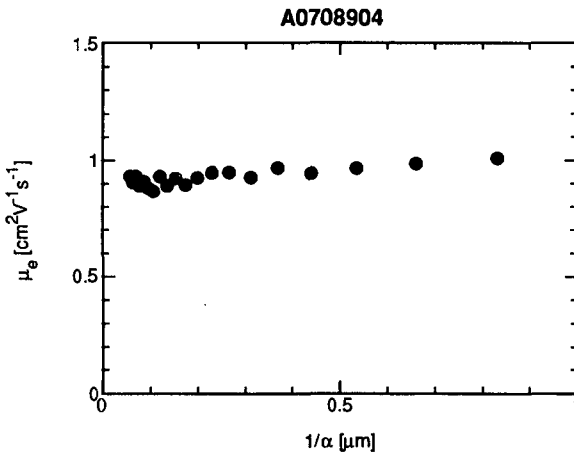


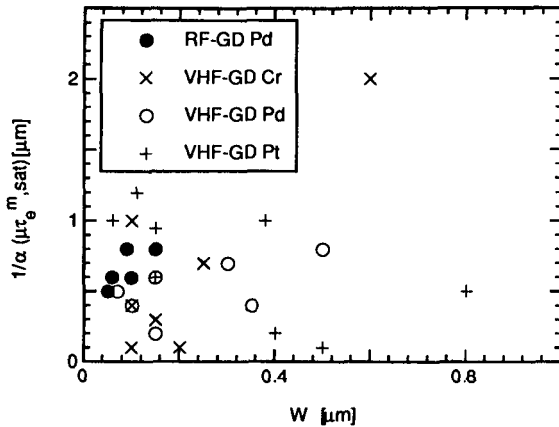
Figure 5.16: Mobilité de dérivation des électrons en fonction de la profondeur de pénétration.

retrouver les mêmes effets dans la mobilité de dérive μ_e , puisque μ_e dépend de μ_0 et du rapport entre la densité de porteurs libres et la densité totale de porteurs (cf. équation 4.8). Pour des longueurs d'onde où la contribution des trous à la collection était négligeable, aucune variation significative de la mobilité de dérive des électrons n'a été observée en fonction de la longueur de pénétration (cf. figure 5.16). Nous pouvons en déduire que l'effet est à rechercher dans le temps de vie (distributions de densité d'états ou de sections efficaces de capture), rejoignant là les conclusions de Spear⁹⁹.

5.1.6 Effets de la zone de déplétion et sections efficaces

Au paragraphe 5.1.4, nous avons vu que la corrélation entre la hauteur de barrière (métal utilisé pour le contact Schottky) et le profil de $\mu\tau_e$ n'était pas évidente. Une tentative de corréler l'épaisseur de la zone de déplétion W (mesurée par la technique de collection de charges décrite au paragraphe 4.5.2) avec la longueur de la zone défectueuse $1/\alpha(\mu\tau_e^m, \text{sat})$ (cf. figure 5.17), s'est révélée infructueuse. La grandeur $1/\alpha(\mu\tau_e^m, \text{sat})$ est ici définie comme étant la longueur de pénétration où le produit $\mu\tau_e^m$ atteint son maximum.

Si l'on admet que la majorité des défauts, dans un échantillon de 2 à 5 μm , sont dans l'état D^0 dans la zone de déplétion du contact Schottky, ceux-ci (ou du moins une partie d'entre eux) vont être polarisés positivement (état D^+) par la courbure de bande. Le rapport entre les sections efficaces de capture par les D^+ et D^0 pour les électrons σ_e^+/σ_e^0 donné par Street⁸⁹ est d'environ 5. Il est similaire à celui déduit par Spear¹¹², qui montre qu'une diminution du niveau de Fermi de 0.3 eV donne une décroissance du temps de vie par un facteur 10-15. Ces valeurs sont incapables d'expliquer les profils de produit $\mu\tau_e$ observés et sembleraient indiquer la présence de profils importants de densité de défauts près de la surface comme le suggèrent de nombreux auteurs^{16,42,43,113,114}. On pourrait aussi admettre



que la quasi-totalité des défauts soient dans l'état D^- dans le volume du matériau, mais cette hypothèse est incompatible avec les déconvolutions des spectres PDS et avec les résultats des comparaisons entre ESR et PDS de Favre et al.¹¹⁵, qui admettent une proportion importante de défauts dans l'état D^0 (pour des échantillons de moins 10 μm). Plus récemment Spear et al.¹¹⁶ ont suggéré un rapport $\sigma_e^+/\sigma_e^0 \geq 30$ alors que Vaillant et Jousse⁵⁵ estimaient ce rapport entre 5 et 50. Enfin Hattori et al.¹¹⁷ ont, par des mesures de photocourant modulé en fréquence, mesuré un rapport $\sigma_e^+/\sigma_e^0 = 2$. Ces valeurs, bien que contradictoires, restent toutes trop faibles pour expliquer le profil de $\mu\tau_e$ sans introduire un profil de densité de défauts.

L'éventuelle présence d'une aussi grande quantité de défauts près de la surface (dans le cas d'une faible variation de la section efficace de capture entre défauts chargés et neutres) étant étonnante, il nous a paru intéressant de confirmer ces conclusions par des mesures de TOF sans contact Schottky. Le champ est ici appliqué à travers une feuille mince de Mylar ou de Kapton, sur laquelle un contact semi-transparent en Cr a été évaporé; la disposition expérimentale est représentée sur la figure 5.18.

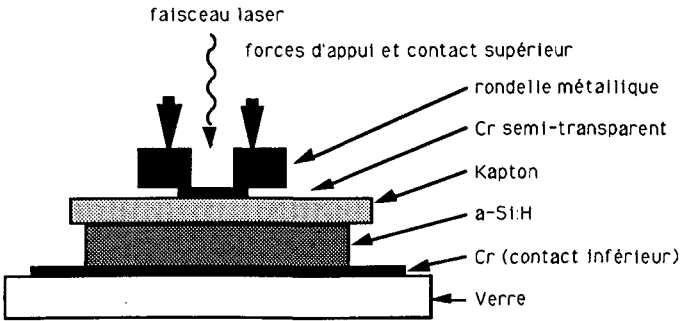


Figure 5.18: Configuration pour la mesure d'échantillon sans contact Schottky.

Quelques problèmes expérimentaux ont été rencontrés ici pour assurer une bonne application du champ à travers l'échantillon. En effet, il n'est pas facile d'appliquer une feuille de Kapton (ici d'environ 10 μm d'épaisseur avec un contact semi-transparent) contre la surface du a-Si:H, tout en garantissant un bon contact électrique avec la pastille de Cr semi-transparente et sans interférer avec le faisceau laser. Les mesures effectuées sur plusieurs échantillons ont donné des comportements similaires au comportement typique présenté sur la figure 5.19. Les mesures sans contact Schottky (avec film de Kapton) n'exhibent aucune réduction du produit $\mu\tau_e^m$ (représenté ici en unités arbitraires, puisque le champ effectif à travers l'échantillon, n'a pas été déterminé) aux faibles longueurs d'onde. La faible diminution du produit $\mu\tau_e^m$ avec l'accroissement de la longueur d'onde, est ici due à la contribution croissante des trous à la collection (cf. paragraphe 5.1.2).

Nous pouvons donc déduire que l'origine des profils de produit $\mu\tau$ dans les diodes Schottky provient essentiellement des profils de la section efficace de capture des défauts profonds. Si on admet que les défauts profonds sont essentiellement dans l'état D^0 hors de la zone de déplétion, le rapport entre les sections efficaces de capture des électrons par les états D^+ et D^0 doit être

$$\frac{\sigma_e^+}{\sigma_e^0} \geq 100$$

afin d'obtenir un rapport entre le produit $\mu\tau_e^b$ de volume et le produit $\mu\tau_e^i$ de la zone à faible temps de vie de 100, telle que nous l'avons trouvée au paragraphe 5.1.4. Il s'agit ici d'une borne inférieure pour le rapport entre sections efficaces, puisque nous avons admis que tous les défauts sont polarisés (convertis de l'état D^0 à l'état D^+) dans la zone de déplétion, ce qui n'est certainement pas le cas. La forte différence, entre cette valeur du rapport entre sections efficaces et les valeurs présentées plus haut, pourraient provenir du fait que les sections efficaces σ_e^+ et σ_e^0 soient mesurées sur des échantillons différents, avec divers taux de dopage pour modifier l'occupation des défauts. Comme il a été démontré que le dopage ne modifiait pas seulement l'occupation mais aussi la position énergétique¹¹⁸ des défauts, le rapport obtenu pourrait ne plus être représentatif de celui existant dans un même échantillon.

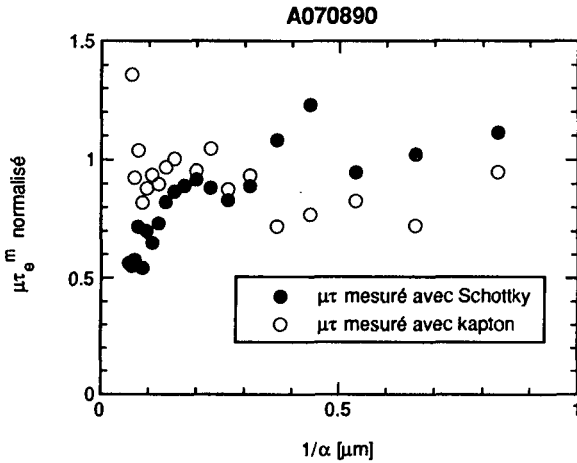


Figure 5.19: Produits apparents $\mu\tau_e^m$ des électrons en fonction de la longueur de pénétration, normalisés par rapport à la valeur maximale, mesurés avec et sans contact Schottky (avec film de Kapton).

Des mesures ci-dessus et de l'absence de variation importante du produit $\mu\tau^m$ avec la longueur d'onde, nous pouvons également déduire que la courbure de bande à la surface libre d'un échantillon doit être relativement faible (du moins beaucoup plus faible que celle due à une barrière de Schottky avec du Cr). Ceci est en accord avec des mesures par spectroscopie à photo-émission de Winer et Ley¹¹⁴, qui évaluent la courbure de bande sur des surfaces propres exposées à l'oxygène à ≈ 0.25 eV.

Comme le déplacement (dû à la courbure de bande) du niveau de Fermi dans la zone de déplétion défavorise le temps de vie des électrons, l'effet devrait être opposé pour celui des trous (un D^+ ne peut pas capturer un trou). Malheureusement, il est ici impossible de mettre en évidence cet effet, puisque d'une part il est difficile de mesurer correctement les trous dans une diode Schottky (puisque l'on doit générer la majeure partie des porteurs en dehors de la

zone de champ interne; cf. paragraphe 4.3.1) et que d'autre part, la contribution des trous à la collection est masquée en grande partie par celle des électrons. Si on veut observer les effets de variation de l'occupation des défauts sur le transport, pour les électrons et les trous, il est ici préférable d'étudier les profils de produit $\mu\tau$ sur les diodes PIN, où les champs internes s'étendent à travers tout l'échantillon.

5.2. Diodes PIN et produits $\mu\tau$

Dans une diode PIN, la zone de champ interne s'étend à travers tout l'échantillon (du moins pour une diode mince et non dégradée). Comme nous l'avons vu plus haut, on peut s'attendre à observer des effets importants sur le produit $\mu\tau$ des trous et des électrons. Pour étudier ces effets, nous avons mesuré une diode PIN de $2\ \mu\text{m}$ d'épaisseur en fonction de la longueur d'onde et observé les variations de la figure 5.21. L'illumination s'est faite ici à travers la couche p pour les électrons et à travers la couche n pour les trous (configuration standard pour la mesure de TOF, cf. figure 5.20).

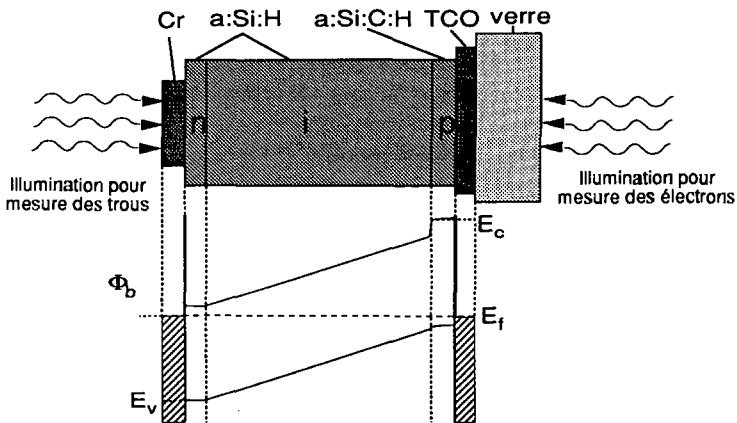


Figure 5.20: Structure et schéma de bande des diodes PIN utilisées.

A de courtes longueurs d'onde, on obtient une réduction du produit apparent $\mu\tau_e^m$ pour les électrons par rapport à la valeur maximum. Aux grandes longueurs d'onde, celui-ci redescend suite à la contribution des trous à la collection. Pour les trous, l'augmentation du produit apparent $\mu\tau_h^m$ est continue pour une longueur d'onde croissante et la valeur obtenue pour une lumière uniformément absorbée est comparable à celle obtenue pour $\mu\tau_e^m$; la collection ici est complètement indépendante du côté où se fait la génération. L'augmentation de $\mu\tau_h^m$ semble donc être due à une contribution croissante des électrons, sans que l'on puisse mettre en évidence une variation importante de $\mu\tau_h$ avec la position dans la diode.

Si l'on considère les variations des produits apparents $\mu\tau^m$ (des électrons et des trous) en fonction de la longueur de pénétration de la lumière, et qu'on les compare avec la variation du champ interne à l'avant et à l'arrière (mesurée par la technique décrite en 4.5.2), on obtient les figures 5.22. Dans le cas des électrons, on observe que la zone proche de la surface, où le produit $\mu\tau_e$ est réduit, correspond à la zone où la variation du champ interne est la plus forte

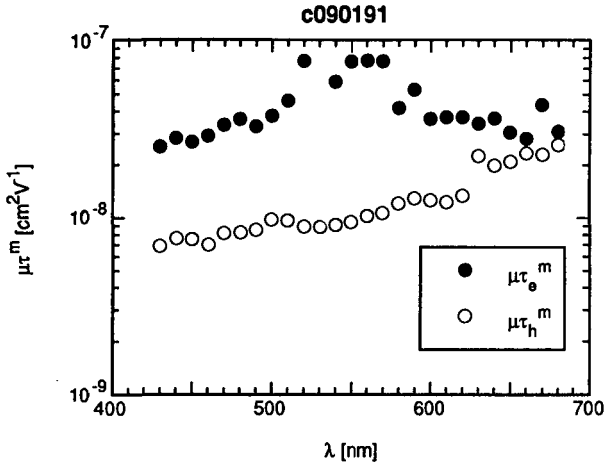
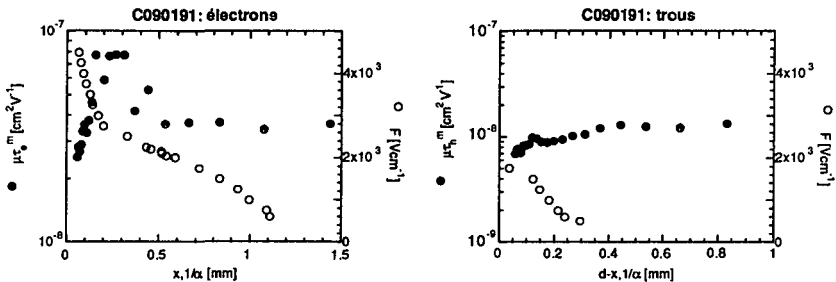


Figure 5.21 : Produits apparents $\mu\tau_e^m$ des électrons et $\mu\tau_h^m$ des trous en fonction de la longueur d'onde dans une diode PIN de $2 \mu\text{m}$.

(zone qui contient une grande proportion de D^+). Plus profondément dans la diode, le champ interne ne semble plus influencer particulièrement $\mu\tau_e$. Pour des profondeurs supérieures à la moitié de l'épaisseur, la valeur du champ interne mesurée devient peu fiable (en fait la position où le champ interne a une valeur donnée est imprécise) et la corrélation n'a plus beaucoup de signification. Dans le cas des trous, nous remarquons que les influences sur le produit $\mu\tau_h^m$ sont plus faibles, malgré une variation du champ interne presque comparable pour les zones proches des contacts n et p; la variation du produit $\mu\tau_h^m$ reste toutefois assez bien corrélée spatialement avec celle du champ interne. Il n'est par contre pas clair si la petite bosse observée pour $\mu\tau_h^m$ à $x=0.12 \mu\text{m}$ est due à une structure interne de l'échantillon, ou à un artifice de la mesure.

Il est ici intéressant de constater que le champ interne à l'intérieur de la diode PIN



Figures 5.22: Produits apparents $\mu\tau_e^m$ des électrons (a) et $\mu\tau_h^m$ des trous (b) en fonction de la longueur de pénétration x corrélée avec le profil de champ interne mesuré en fonction de la profondeur (référence $x=0$ à l'interface pli).

(recuite) n'est pas constant (cf. figure 5.22), mais varie en fonction de la position. Dans le cas ci-dessus d'une diode PIN avec une couche p fenêtre faite de a-SiC:H:B, le champ interne se concentre près de celle-ci. Cet effet est peut-être causé par la discontinuité de bande entre la couche fenêtre et la zone intrinsèque de la diode qui est ici en a-Si:H pur. Les problèmes généralement observés dans les diodes PIN de contamination de la zone intrinsèque par le bore de la couche p ne semblent pas ici modifier sensiblement le champ interne de la diode. En effet, cette contamination devrait avoir pour effet de diminuer le champ interne près de la couche p, par diminution de la courbure de bande dans cette zone.

5.3. Inhomogénéités de croissance et produits $\mu\tau$

Jusqu'ici nous avons étudié les effets des zones de champ interne sur le produit $\mu\tau$. Au paragraphe 5.1.6 nous avons vu que les mesures sur des échantillons sans contact Schottky (donc sans champ interne) n'exhibaient aucune variation susceptible de provenir d'un éventuel gradient de défauts intrinsèques à la couche déposée de a-Si:H. Les mesures de PDS présentées au paragraphe 3.5 indiquent pourtant qu'un profil de densité de défauts existe dans le matériau. Si celui-ci n'est pas présent du côté de la surface libre, il devrait être présent du côté du substrat. Nous allons comparer des mesures de produit $\mu\tau_c^m$ en fonction de la longueur d'onde sur un échantillon possédant des contacts Schottky semi-transparents à l'avant et à l'arrière (cf. figure 5.23) et tirer des conclusions sur d'éventuels profils de densité de défauts à travers celui-ci.

Des mesures de $\mu\tau_c^m$ en fonction de la longueur de pénétration de la lumière avec illumination frontale et arrière sont présentées sur la figure 5.24. La valeur de saturation pour une illumination homogène est, comme attendue, indépendante du côté où se fait l'illumination; la valeur de $\mu\tau_c^m$ pour les fortes absorptions diffèrent par contre fortement. Une illumination arrière donne, à longueurs d'onde égales, des valeurs de $\mu\tau_c^m$ très nettement inférieures. La collection est d'ailleurs tellement mauvaise pour les longueurs d'onde inférieures à 550 nm ($1/\alpha \leq 0.25 \mu\text{m}$) qu'il faut généralement augmenter le taux de génération pour obtenir des signaux mesurables. La diminution du produit $\mu\tau_c$, pour la zone proche du substrat, est beaucoup plus grande que pour les effets de zone de déplétion observés jusqu'ici. Elle semble

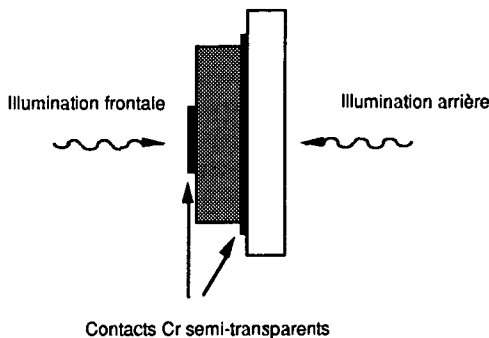


Figure 5.23: Configuration de l'échantillon utilisé pour les illuminations frontales et arrières.

indiquer qu'une zone très défectueuse doit exister dans ces structures près du contact Schottky arrière et s'étendre sur au moins $0.2 \mu\text{m}$ d'épaisseur. L'existence de cette zone est également confirmée par la quasi-absence de tension en circuit ouvert de ce dispositif sous illumination en lumière bleue du contact arrière, par rapport à une illumination en lumière bleue du contact avant; il n'y a donc pas de zone de champ interne à l'arrière. Cette dissymétrie entre contact avant et arrière sur ce type de structure a aussi été mise en évidence par Street⁹⁷.

Il est très intéressant de comparer ce profil de produit $\mu\tau_e$ côté substrat avec les mesures de densité de défauts (cf. figure 3.3), de photoconductivité et d'énergie d'activation de la conductivité (cf. figure 3.14) en fonction de l'épaisseur de l'échantillon de Favre et al.^{2,16}. Toutes ces caractéristiques, mesurées sur des échantillons sans contact arrière Schottky (échantillons déposés sur un substrat nu), varient approximativement sur la même profondeur que le produit $\mu\tau_e$ présenté sur la figure 5.24. D'autres mesures de produits $\mu\tau_e$ par différentes techniques et comparées par Spear⁹⁹ montrent des variations similaires. Il est tentant de faire une analogie entre ces différents résultats et spéculer que les profils de densité de défauts observés dans le a-Si:H se trouvent principalement près de l'interface substrat/a-Si:H. Néanmoins, nous devons concéder que la structure des échantillons utilisés par Favre et al., où la couche de a-Si:H est déposée sur un substrat nu (verre), est très différente de la structure des échantillons utilisés dans notre cas pour les mesure de TOF, puisque nous avons une couche de Cr entre le verre et le a-Si:H. Il est ici prématuré de tirer des conclusions générales pour d'autres structures d'échantillons que celles analysées lors de ce travail.

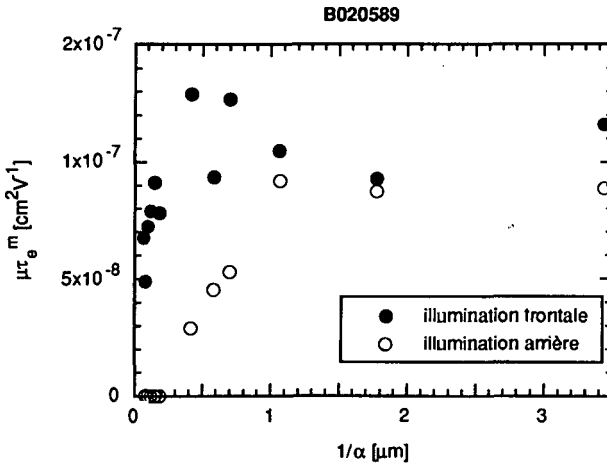


Figure 5.24: Produits apparents $\mu\tau_e^m$ des électrons en fonction de la longueur de pénétration pour une illumination par l'arrière et l'avant.

5.4. Produits $\mu\tau$ dans les échantillons à bande interdite variable

Un autre cas intéressant de profils de produit $\mu\tau$ est celui des structures avec une bande interdite variable. Il s'agit ici de toutes les structures où la valeur de la bande interdite varie en

fonction de la position (dans le sens de l'épaisseur). Nous allons nous restreindre ici à l'étude de structures a-Si:H:F / a-SiGe:H:F déposées à Princeton¹¹⁹ où la valeur de la bande interdite a été variée linéairement d'un bout à l'autre de l'échantillon, en changeant la concentration de Ge (rapport entre GeF₄ et le flux total de gaz). La largeur de la bande interdite E_{opt} est déterminée, après mesure du coefficient d'absorption à l'aide d'un spectromètre, par la formule (2.2) donnée par Tauc ("Tauc's gap", cf. paragraphe 2.3). Les longueurs de pénétration de la lumière, dans les échantillons à bande interdite variable, ont été estimées en admettant une variation linéaire de la bande interdite d'un côté à l'autre de l'échantillon et en prenant la profondeur où l'intensité résiduelle vaut e^{-1} fois l'intensité initiale.

Le problème principal dans la mesure par TOF de ce genre de structures est de tenir compte du gradient de génération. En effet, pour observer et comparer les valeurs de $\mu\tau$ de volume et les éventuels effets de zones de déplétion ou de surface, il est très important de se placer dans des conditions expérimentales comparables, c'est-à-dire d'utiliser un gradient de génération similaire. Les alliages SiGe ayant un coefficient d'absorption plus élevé (du moins dans le visible) que le a-Si:H pur, des mesures comparatives en fonction de la bande interdite peuvent être complètement faussées par des effets de surface ou de zones de déplétion; seules les valeurs $\mu\tau$ de volume peuvent être valablement comparées. Lorsque l'on cherche à caractériser une structure non-uniforme, où la valeur de $\mu\tau$ est susceptible de varier en fonction de la position, il conviendra de comparer les valeurs à un même gradient de génération, ou du moins, à une même longueur de pénétration de la lumière. Cette remarque est aussi valable, si on cherche à comparer des échantillons uniformes ayant des coefficients d'absorption différents.

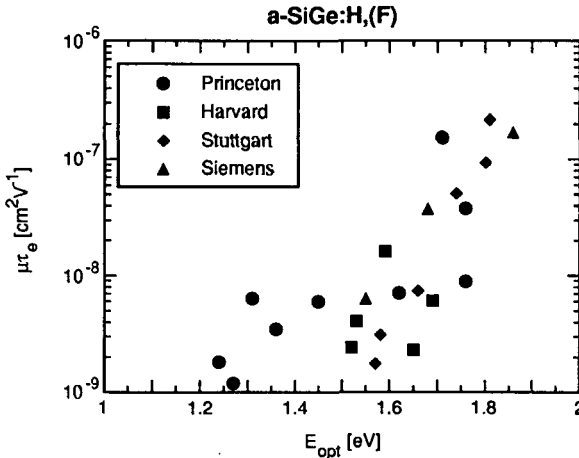


Figure 5.25: Produits $\mu\tau_e$ des électrons en fonction de la largeur de la bande interdite E_{opt} pour des échantillons produits par différents laboratoires¹²⁰.

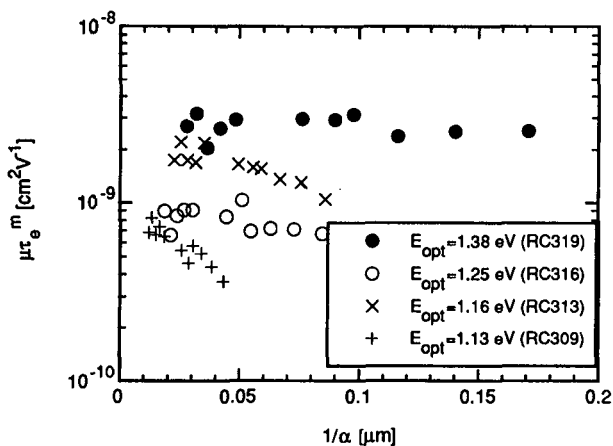


Figure 5.26: Produits apparents $\mu\tau_e^m$ des électrons en fonction de la longueur de pénétration pour des alliages homogènes de *a*-SiGe:H:F de différentes largeurs de bande interdite.

Les propriétés électroniques des alliages SiGe ont été étudiées de façon assez systématique par le groupe de Princeton (Conde et Wagner¹⁰⁷, Aljishi et al.¹²⁰). L'introduction de Ge dans la matrice de *a*-Si:H entraîne une diminution des produits $\mu\tau_e$ (cf. figure 5.25) et $\mu\tau_h$, par l'augmentation de la densité de défauts profonds. Les effets de zone de déplétion (sur le

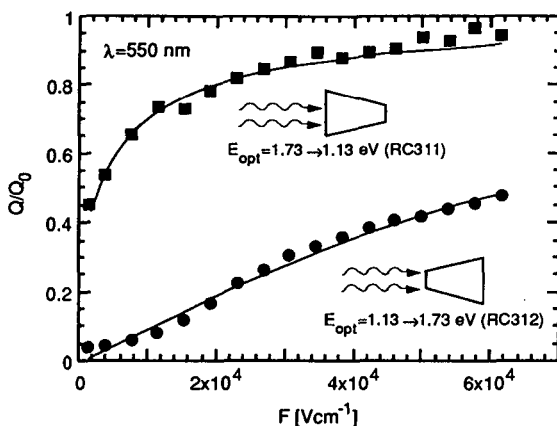


Figure 5.27: Charge collectée normalisée en fonction du champ pour une illumination par la partie de l'échantillon ayant la plus grande bande interdite et une illumination par celle ayant la plus petite bande interdite dans une structure à bande interdite variable.

produit $\mu\tau$) sont, dans la plupart des échantillons à faibles valeurs de bande interdite, quasi-inexistants à cause de leur plus haute densité de défauts, qui réduit fortement l'épaisseur de la zone de champ interne (cf. figure 5.26). On remarque dans certains cas une diminution du produit $\mu\tau_e^m$ avec l'augmentation de la longueur d'onde, que l'on peut mettre ici sur le compte d'une diminution du champ interne et non sur une contribution des trous. En effet, vu la faible longueur de pénétration de la lumière par rapport aux épaisseurs des échantillons (qui sont $\geq 0.5 \mu\text{m}$), la contribution des trous à la collection va rester très faible, même aux grandes longueurs d'onde. On peut spéculer que cet effet vient, soit d'une amélioration de la collection par l'addition du champ interne au champ externe, soit d'une diminution de la recombinaison par la séparation plus rapide des électrons et trous par le champ interne, lorsque l'on diminue la longueur de pénétration.

L'étude des structures à bande interdite variable a posé quelques problèmes d'interprétation à Conde¹⁹, principalement pour expliquer les différences de collection en TOF entre une illumination par la partie de l'échantillon ayant la plus grande bande interdite et une illumination par celle ayant la plus petite bande interdite (cf. figure 5.27). Il a tenté de résoudre ce problème en invoquant la présence de champs internes dus aux discontinuités de bandes. Au vu des effets étudiés dans ce chapitre, il est clair que la collection dans un échantillon, où l'on s'attend à une modification continuelle du produit $\mu\tau$ d'un côté à l'autre, ne peut être indépendante du sens de l'illumination. D'autre part, le champ interne causé par la discontinuité de bande devrait, dans tous les cas étudiés ici, être largement inférieur au champ maximum appliqué lors de la mesure ($\approx 5\text{-}6 \times 10^4 \text{ Vcm}^{-1}$) et ne peut nullement expliquer de telles variations dans les courbes de collection; on peut estimer que dans le pire des cas, une variation d'environ 20% du produit apparent $\mu\tau_e^m$ pourrait être attribué à la discontinuité de bande.

Sur la figure 5.28, nous voyons une mesure de produit apparent $\mu\tau_e^m$ pour un alliage

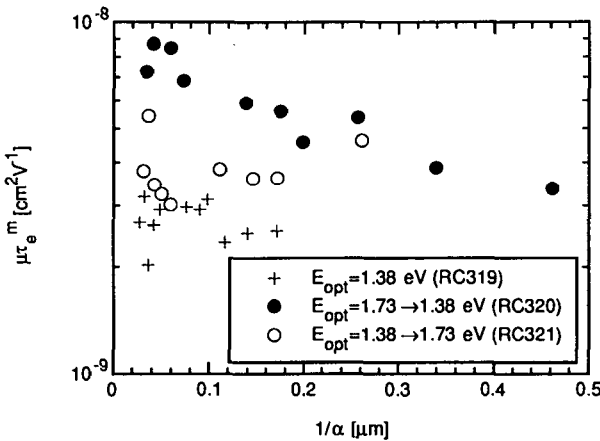
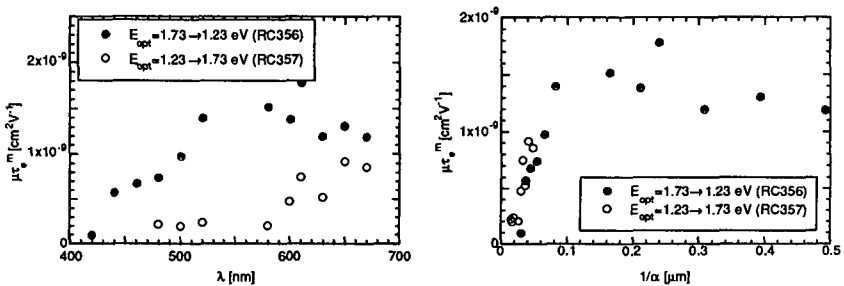


Figure 5.28: Produits apparents $\mu\tau_e^m$ des électrons en fonction de la longueur de pénétration pour deux structures symétriques à bande interdite variable comparées avec un alliage homogène de a-SiGe:H:F. La première valeur de bande interdite correspond au matériau par lequel se fait la génération.

homogène de a-SiGe:H:F avec $E_{opt}=1.38$ eV et d'une structure à bande interdite variable où cette dernière varie linéairement entre $E_{opt}=1.38$ eV et $E_{opt}=1.73$ eV (pas de Ge). Ces mesures reflètent bien les variations de produit $\mu\tau_e$ attendues en fonction de la position à l'intérieur de l'échantillon. Notons que les mesures ici ne sont pas faites en changeant le sens d'illumination, mais en étudiant deux échantillons séparés, symétriques, où le a-Si:H pur est déposé en premier dans un cas et en dernier dans l'autre cas. Si les profils de génération s'étendent profondément à l'intérieur de l'échantillon, les valeurs mesurées sont comparables. Dans le cas d'une absorption forte du côté à faible bande interdite, le produit $\mu\tau_e^m$ vaut à peu près celui de l'alliage homogène et augmente ensuite pour des longueurs de pénétration croissantes.

Pour illustrer la nécessité de comparer les mesures à longueur de pénétration égales examinons les résultats des figures 5.29 sur un autre échantillon à bande interdite variable exhibant des effets de surface/zone de déplétion importants. Ces mesures donnent des résultats très différents selon que l'illumination se fasse par le côté à faible E_{opt} ou par le côté a-Si:H pur, alors que le comportement à des longueurs de pénétration égales est à peu près identique. Remarquons ici qu'il peut être ardu de mesurer la valeur de produit $\mu\tau$ de volume d'un alliage a-SiGe à faible largeur de bande interdite si on observe des effets de zone de déplétion, car la forte absorption du matériau rend une génération profonde des porteurs difficile.



Figures 5.29: Produits apparents $\mu\tau_e^m$ des électrons en fonction de la longueur d'onde (a) et de la longueur de pénétration (b) pour deux structures symétriques à bande interdite variable. La première valeur de bande interdite correspond à la partie de l'échantillon par laquelle se fait la génération.

5.5. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons démontré que l'utilisation d'une longueur d'onde variable, pour modifier le profil de génération dans une mesure de TOF, permet de déterminer, au moins qualitativement, des profils de produit $\mu\tau$ dans un échantillon (diode Schottky ou PIN) de a-Si:H ou d'alliage a-SiGe:H. Nous avons aussi montré que:

- Les mesures de $\mu\tau_e$ dans les diodes Schottky sont influencées par une région à faible temps de vie située du côté de la génération (du côté du contact Schottky).

Cette baisse du temps de vie est due à la conversion des défauts neutres D^0 en défauts chargés positivement D^+ dans la zone de champ interne.

- Pour les échantillons minces ($< 3-4 \mu\text{m}$), le produit apparent $\mu\tau_e^m$ peut diminuer pour une augmentation de la longueur d'onde à cause de la contribution des trous à la collection. Cet effet a comme conséquence que la valeur maximum mesurée pour $\mu\tau_e^m$ peut être sensiblement plus petite que la valeur de volume $\mu\tau_e$.
- Pour les échantillons homogènes exhibant des effets de zone de champ interne ou de surface, une comparaison des valeurs de produit $\mu\tau$ doit se faire à une longueur de pénétration identique.
- Plus particulièrement, les mesures de produit $\mu\tau_e$ de volume sur les diodes Schottky devraient se faire à des longueurs de pénétration d'au moins $0.5 \mu\text{m}$ afin d'éviter les effets de zone de champ interne.
- Le rapport entre les sections efficaces de capture pour les électrons par les défauts D^+ et D^- est ≥ 100 . Le produit $\mu\tau$ a une valeur locale qui dépend de l'occupation des défauts. Il n'y donc plus beaucoup de sens à mesurer des produits $\mu\tau$ "de volume" sur des diodes PIN où le champ interne s'étend d'un bout à l'autre de l'échantillon.
- Pour les échantillons non-homogènes, comme les échantillons à bande interdite variable, la détermination d'un produit $\mu\tau$ de volume a peu de sens; seule la valeur à une certaine profondeur peut être comparée, en utilisant une longueur de pénétration identique.

6. Mobilité de dérivation et effet Staebler-Wronski

Comme nous l'avons aperçu dans les chapitres 2 et 3, le a-Si:H se dégrade sous l'effet de la lumière; c'est l'effet Staebler-Wronski^{6,121}. (SWE). Cette dégradation se caractérise par une augmentation de la densité des défauts profonds qui diminue la photoconductivité (par une augmentation des centres de recombinaison). On constate aussi généralement une baisse de la conductivité due au déplacement vers le centre de la bande interdite du niveau de Fermi.

Pour les cellules solaires, on observe également une dégradation des performances avec l'exposition à la lumière. Il est généralement admis que l'origine de cette réduction de performance est provoquée par l'augmentation de la densité de défauts, qui va d'une part contribuer à une augmentation des centres de recombinaison, et d'autre part réduire le champ interne dans la partie centrale de la cellule.

Toutefois, certains auteurs ont, comme von Roedem et Madan¹²², suggéré que cette dégradation n'est pas directement liée à une augmentation des défauts profonds, mais à la création (ou à la modification) de fluctuations de potentiel à longue portée affectant le seuil de mobilité. Dans ce chapitre, nous allons présenter tout d'abord comment peuvent se présenter ces fluctuations de potentiel, montrer quelles peuvent être leurs influences sur le transport électronique et donner quelques éléments théoriques et expérimentaux quant à leur présence dans le a-Si:H. Dans un deuxième temps, nous étudierons les effets de l'exposition à la lumière sur les propriétés de transport des électrons et des trous (produits $\mu\tau$, mobilité et énergie d'activation de la mobilité).

6.1. Transport et fluctuations de potentiel

Qu'est-ce qu'une fluctuation de potentiel? On peut imaginer que sous certaines conditions, on puisse avoir des champs électriques locaux qui puissent perturber la DOS de notre matériau. Dans ce cas, la DOS (telle que celle que nous avons utilisée dans le chapitre 3) va être déplacée en énergie en fonction du champ local. On doit ici faire la distinction entre des fluctuations à courte portée et des fluctuations à longue portée. Les premières, introduites par le désordre, ont une portée de l'ordre de la distance inter-atomique. On peut citer ici le modèle d'Anderson¹²³ qui décrit le réseau amorphe en prenant une fonction de potentiel périodique (cristalline) et où le désordre est décrit par des variations aléatoires de la profondeur des puits de potentiel et de la hauteur des barrières. Même si ce désordre est de fait très peu homogène, pour le transport, le matériau peut être considéré comme homogène, car la longueur de diffusion inélastique des porteurs est beaucoup plus grande que l'échelle de distance du désordre. D'autre part, on peut avoir des fluctuations à longue portée provoquées par des charges prises dans le réseau de a-Si:H, comme des atomes de dopants, des impuretés, des défauts chargés (liaisons pendantes) ou par transfert de charges entre les atomes de Si et de H. L'échelle de distance de ces fluctuations de potentiel est ici de plusieurs dizaines (voir centaines) de fois la distance inter-atomiques et est plus grande que la distance de diffusion inélastique; le matériau ne peut plus être considéré comme homogène. C'est ce type de fluctuations à longue portée que nous étudierons dans ce chapitre.

Si ces fluctuations sont faibles, elles ne vont pas entraîner de modifications importantes des mécanismes de transport, sauf pour la mobilité. En effet, le seuil de mobilité va aussi subir les fluctuations de potentiel et nous n'aurons plus un seuil de mobilité unique et bien

défini (donné par la limite entre états étendus et états localisés). Si l'on regarde l'image schématique du seuil de mobilité (cf. figure 6.1), nous remarquons que le transport peut se faire par trois chemins différents:

- 1) dans les vallées des fluctuations de potentiel, au niveau du seuil de percolation
- 2) par sauts ("hopping") dans des états localisés depuis le fond des vallées de potentiel
- 3) par les états étendus suite à une excitation au-dessus des barrières de potentiel.

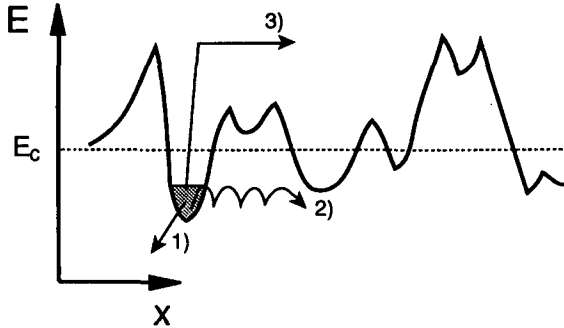


Figure 6.1: Représentation schématique du bord de bande avec des fluctuations de potentiel à longue portée et des différents mécanismes de conduction possibles (cf. texte).

De ces trois chemins de transport, on peut négliger le transport par sauts qui sera très certainement négligeable à température ambiante dans le a-Si:H. Si l'amplitude des fluctuations change, on va observer un effet sur le mécanisme 3). Si la "densité" des fluctuations se modifie, on peut s'attendre à un déplacement du seuil de percolation et à une influence sur la contribution au transport par le chemin 1). Si la dégradation des performances des cellules solaires est liée à une modification des fluctuations de potentiel affectant le seuil de mobilité, cet effet devrait être observé sur la valeur de la mobilité de dérive.

6.2. Fluctuations de potentiel dans le a-Si:H

Quelle est l'importance des fluctuations de potentiel à longue portée dans une couche de a-Si:H? Si l'on se rapporte aux travaux de Overhof, Beyer et Thomas^{123,124}, il est nécessaire de considérer des fluctuations de potentiel à longue portée pour expliquer les phénomènes de transport observés dans le a-Si:H.

Le coefficient de Seebeck $S(T)$ déterminé par des mesures d'effet thermoélectrique ("Thermoelectric power") et la conductivité dans le noir $\sigma_d(T)$ peuvent être associés pour donner une fonction $Q(T)$ ¹²³

$$Q(T) = \ln \sigma_d(T) + \left| \frac{e}{k} S(T) \right| = \ln \sigma_0(T) + A(T) \quad (6.1)$$

qui est une propriété du transport électronique indépendante de $(E_c - E_f)_T$, l'énergie d'activation apparente de la conductivité (où σ_0 est le préfacteur de la conductivité, cf. formule (2.1)).

Cette représentation évite ainsi le problème du déplacement statistique du niveau de Fermi avec la température; $Q(T)$ est ainsi une fonction qui ne dépend que des propriétés du chemin de conduction ou du seuil de mobilité. L'énergie d'activation E_Q de la fonction $Q(T)$ (pente de la représentation d'Arrhenius) est égale à

$$E_Q = E_{act} - E_S \quad (6.2)$$

où E_{act} est l'énergie d'activation de $\sigma(T)$ et E_S l'énergie d'activation de $S(T)$; E_Q est une mesure de l'amplitude des fluctuations de potentiel.

Hauschildt et al.¹²⁵ ont mis en évidence, pour le a-Si:H dopé n, une variation de $E_Q=0.09$ eV à l'état recuit jusqu'à 0.2 eV dans l'état dégradé. Cette variation de E_Q lors de la dégradation suggère une modification considérable du chemin de conduction au seuil de mobilité et la formation (ou la modification) de fluctuations de potentiel en fonction de l'exposition à la lumière. La formation d'alliage avec le Ge¹²⁶ ainsi que la déposition du a-Si:H par pulvérisation induisent aussi une augmentation de E_Q ¹²⁷. Un autre argument, pour la présence de fluctuations de potentiel, est la forte décroissance de la mobilité de dérive observée dans les échantillons compensés même avec une très faible quantité de dopant¹²⁸. Egalement dans le a-Si:H dopé, Takada et Fritzsche¹²⁹ ont mesuré (par la technique de "traveling wave"¹³⁰) une augmentation de la mobilité de dérive des électrons (à température ambiante) lorsque l'échantillon est refroidi rapidement, par rapport à un échantillon refroidi lentement, depuis la température de recuit. Ces derniers résultats semblent être cohérents avec les résultats de Hauschildt et al., c'est-à-dire avec une mobilité de dérive contrôlée par les fluctuations de potentiel provoquées par des charges localisées sur les atomes de phosphore.

D'autre part, le produit $\mu\tau$ mesuré par TOF décroît avec l'illumination, et suit une relation proportionnelle à $1/N_{dd}$ avec la densité de défauts profonds N_{dd} dans le a-Si:H intrinsèque⁹⁰. Un tel comportement est d'ailleurs attendu du temps de piégeage profond seul, ce qui a conduit la plupart des auteurs à assumer que la mobilité de dérive et le seuil de mobilité de dérive ne sont pas modifiés par l'effet Staebler-Wronski. D'autres travaux expérimentaux de Street¹³¹ et des résultats récents de Antoniadis et al.¹³² soutiennent cette conclusion. Ces derniers ont toutefois observé une baisse de la mobilité de dérive des électrons avec la dégradation, sur certains échantillons, au-dessous de 200 K; en abaissant la température, des états situés toujours plus bas dans les queues de bande interviennent dans le contrôle de la mobilité. Cependant, von Roedern et Madan¹²² ont suggéré que des fluctuations de potentiel à longue portée pouvaient affecter la mobilité de dérive des électrons et limiter les performances des cellules solaires. De plus, von Roedern¹³³ a spéculé que ces fluctuations de potentiel affectant le seuil de mobilité seraient la cause principale de la réduction de performance des cellules solaires lors de la dégradation par illumination (et non pas provoquée par l'augmentation de la densité de défauts profonds).

6.3. Produit $\mu\tau$, mobilité et l'effet Staebler-Wronski

Pour étudier les effets de la dégradation sur le produit $\mu\tau$ et la mobilité de dérive des trous et des électrons, nous avons utilisé une diode Schottky de 3.25 μm d'épaisseur (échantillon A0708904 déposé sur Cr), avec un contact semi-transparent Cr. Cette structure a tout d'abord été recuite à 160 °C à l'air pendant 4 heures, puis illuminée avec une source de lumière (lampe halogène HLX de 100 W) filtrée avec un filtre passe-haut de 715 nm pour

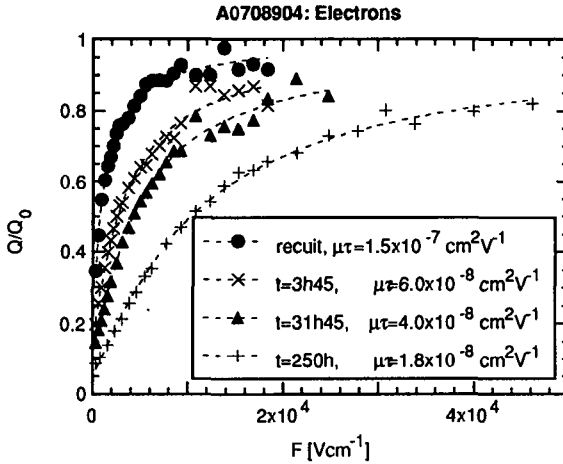


Figure 6.2: Fonction de collection normalisée (à la collection totale) des électrons à différents temps de dégradation.

améliorer l'uniformité de la dégradation, et un filtre à eau pour éliminer la partie IR du spectre. La puissance incidente était d'environ 10 mWcm^{-2} et la transmission du contact Schottky entre 5 et 10%. Le produit $\mu\tau$, la mobilité, ainsi que l'énergie d'activation de cette dernière ont été mesurés pour les électrons et les trous dans l'état initial (recuit) et dégradé. Le produit $\mu\tau$ des électrons et leur mobilité ont aussi été mesurés à différents stades de la dégradation ainsi qu'après plusieurs recuits partiels (à 160°C) de l'échantillon depuis l'état dégradé. Pour toute la série de mesures, une longueur d'onde de 550 nm a été choisie de manière à minimiser les effets de la zone de déplétion (cf. chapitre 5 et figure 5.2.a). Les temps d'intégration du courant ont été choisis à $2 \mu\text{s}$ pour les électrons et $20 \mu\text{s}$ pour les trous.

Si on s'intéresse aux variations de la mobilité, il est très important que celle-ci soit représentative de tous les porteurs photogénérés. Si la collection est incomplète, la valeur de la mobilité ne sera donnée que par les porteurs les plus rapides. Lors de mesures dans différents états de dégradation, il faudra donc vérifier qu'une collection (quasi) complète soit atteinte. Nous avons donc vérifié sur les fonctions de collection (Hecht) qu'au moins 75% des porteurs étaient collectés aux champs externes maxima appliqués; ceci a pu être réalisé facilement pour les électrons (cf. figure 6.2). Pour les trous, par contre, cette condition n'a pas pu être remplie sans risque de détérioration de l'échantillon (cf. figure 6.4).

Lors de la dégradation, le produit $\mu\tau_e$ des électrons diminue en suivant une loi de puissance $\mu\tau_e \propto t^{-0.3}$, alors que la mobilité de dérive μ_e (défini au paragraphe 4.3.2) ne présente aucun changement significatif (comparé aux erreurs expérimentales) pour une diminution par un facteur 10 de $\mu\tau_e$ (cf. figure 6.3). L'exposant de la loi de puissance pour la diminution de $\mu\tau_e$ est proche de la valeur de $1/3$ prédite par le modèle de Stutzmann pour le SWE⁶³. Pour les trous, le transport étant quasiment non-dispersif à température ambiante (ce qui n'est normalement pas le cas dans le silicium amorphe), nous avons pu obtenir un comportement linéaire entre le temps de transit t_t et l'inverse du champ électrique externe et ainsi pu déterminer la mobilité (cf. paragraphe 4.3.2). Les variations entre l'état recuit et dégradé pour les

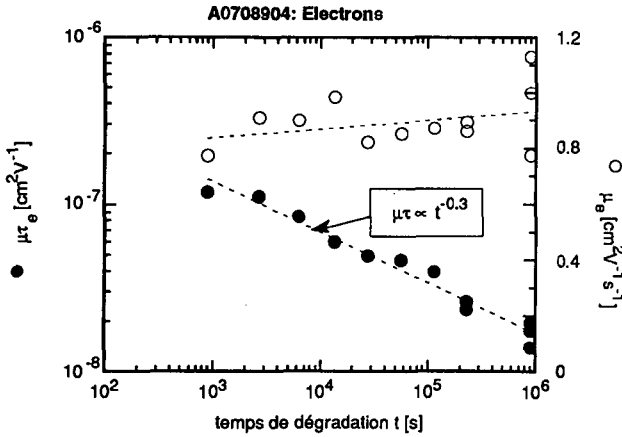


Figure 6.3: Mobilité de dérive des électrons μ_e et produit $\mu\tau_e$ des électrons en fonction du temps de dégradation.

trous sont comparables à celles obtenues pour les électrons (cf. table 6.1), avec une petite réserve pour la variation de la mobilité des trous μ_h , puisque la collection complète n'a pas pu être obtenue (cf. figure 6.4). Le régime de transport des trous étant très proche de la limite entre régime non-dispersif et régime non-dispersif (dans ce cas la mobilité devient dépendante du champ électrique), nous avons également comparé les temps de transit pour une même valeur du champ avant et après la dégradation, ceci sans trouver de différences significatives.

Si l'on représente la valeur de μ_e en fonction de $\mu\tau_e$ (cf. figure 6.5) pour différents stades de dégradation et de recuit, on remarque que la mobilité de dérive est indépendante de

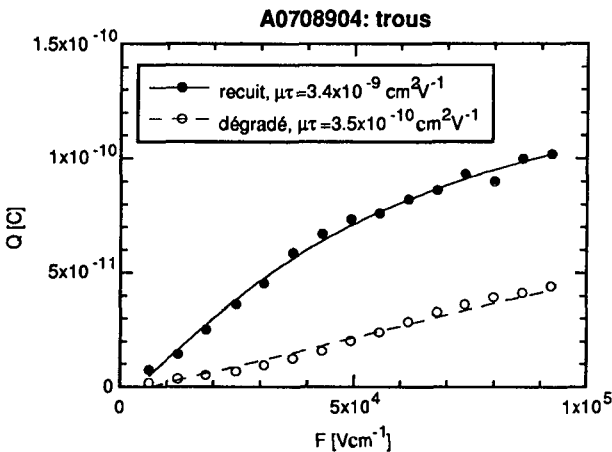


Figure 6.4: Fonction de collection des trous dans l'état recuit et dégradé.

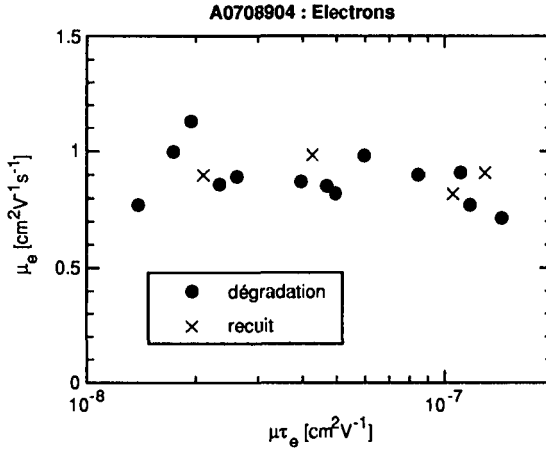


Figure 6.5: Corrélation entre la mobilité de dérive des électrons μ_e et le produit $\mu_e \tau_e$ des électrons pour différents états de dégradation et de recuit.

la valeur du produit $\mu_e \tau_e$. Cela revient à dire que la mobilité de dérive des électrons n'est pas affectée par l'augmentation de la densité de défaut profonds, ou que seul le temps de piégeage profond change pendant la dégradation (ou pendant le recuit depuis l'état dégradé). Pour tester d'éventuelles modifications du seuil de mobilité, nous avons également mesuré l'énergie d'activation de μ_e dans l'état dégradé et à différents stades de recuit. Pour ne pas risquer de recuire l'échantillon, ces mesures ont été effectuées entre 280 et 320 K; les résultats sont présentés sur la figure 6.6. Aucune modification de l'énergie d'activation de μ_e n'a été observée, ce qui veut dire qu'il n'y a pas eu de modification du seuil de mobilité et que l'amplitude des fluctuations de potentiel (pour autant qu'elles existent) n'a pas changée. On peut aussi constater sur cette figure 6.6 la constance de la mobilité de dérive μ_c , alors que le produit $\mu_e \tau_e$ varie environ d'un ordre de grandeur.

Les résultats ci-dessus (résumés dans la table 6.1) montrent que la dégradation, par l'augmentation de la densité de défauts profonds, n'a pas d'effet significatif sur la mobilité ou le chemin de conduction. Lors de la dégradation, il ne peut y avoir d'augmentation de l'amplitude d'éventuelles fluctuations de potentiel à longue portée, du moins dans le matériau intrinsèque de bonne qualité (pour la fabrication de cellules solaires) déposé par la technique VHF-GD. Si la dégradation entraîne la formation de fluctuations de potentiel, seule une modification de la distribution spatiale de ces dernières est compatible avec ces résultats expérimentaux. Remarquons que malgré les problèmes posés par la détermination de la mobilité des trous, on ne peut envisager que l'effet de fluctuations de potentiel soit restreint à un seul porteur. En effet, une fluctuation de potentiel perturbe de façon symétrique le bord de la bande de conduction et de valence. Même si on n'a ici aucun argument pour confirmer ou infirmer la présence de fluctuations de potentiel à longue portée, on peut affirmer que si elles existent, leurs amplitudes ne peuvent être de beaucoup supérieures à l'énergie d'activation de

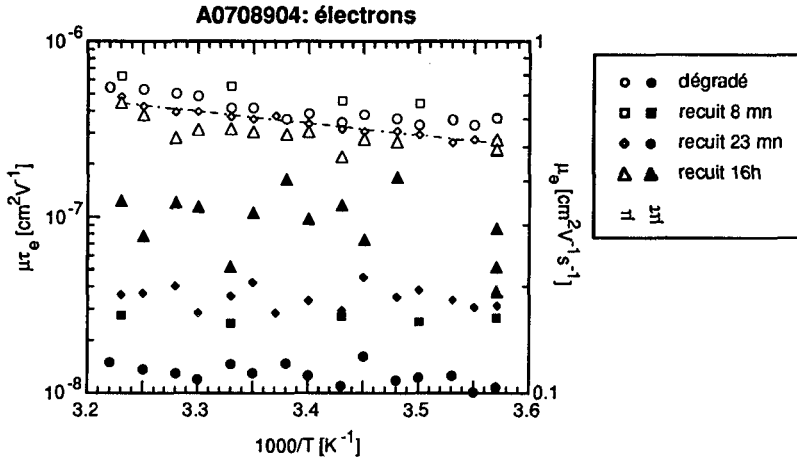


Figure 6.6: Mobilité de dérive μ_e et produit $\mu\tau_e$ des électrons en fonction de la température pour l'échantillon A0708904 dans l'état dégradé et dans divers états de recuit partiel.

la mobilité de dérive (à moins que le transport se fasse principalement par percolation, cf. figure 6.1).

	Echantillon recuit	Echantillon dégradé
$\mu\tau_e$ [cm ² V ⁻¹]	1.5×10^{-7}	1.8×10^{-8}
μ_e [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]	0.70	0.92
$E_{act}(\mu_e)$ [meV]	52	58
$\mu\tau_h$ [cm ² V ⁻¹]	3.4×10^{-9}	3.5×10^{-10}
μ_h [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]	2.8×10^{-3}	2.9×10^{-3}

Table 6.1: Caractéristiques du transport (mesuré par TOF) pour l'échantillon A0708904 dans l'état recuit et dégradé.

6.4. Conclusions

Nous avons démontré dans ce chapitre que la réduction des performances des cellules solaires lors de la dégradation, n'est pas imputable à une modification du seuil de mobilité ou de la mobilité de dérive, mais est causée, comme on l'admet généralement, par une augmentation de la densité de défauts profonds. Les spéculations de von Roedern, concernant la modification du seuil de mobilité par des fluctuations de potentiel à longue portée induites par la dégradation, n'ont pas pu être mises en évidence, tant lors de la dégradation, que du recuit d'un échantillon dégradé (pas de modification de la mobilité de dérive à température ambiante). Les effets observés par Antoniadis et al.¹³² sur la mobilité de dérive à 200 K ne

contredisent pas ces conclusions, car, à plus basse température, des états du fond des queues de bande interviennent dans le piégeage multiple; la densité de ces états peut être influencée par la dégradation. D'autre part, il faut remarquer qu'il n'est généralement pas admis que des fluctuations de potentiel à longue portée jouent un rôle dans la mobilité de dérive du silicium amorphe intrinsèque. L'existence même de ces fluctuations à longue portée est controversée.

7. Conclusions finales

Dans ce travail, nous avons démontré l'utilité des procédures de déconvolution de spectres d'absorption, pour des études comparatives de la DOS ou pour suivre l'effet de traitement thermique ou de dégradation d'un échantillon. Ces procédures de déconvolution s'avèrent indispensables si l'on s'intéresse à déterminer d'autres caractéristiques de la DOS que la densité de défauts à partir de spectres d'absorption.

L'utilisation de ces déconvolutions nous a permis de clarifier la relation entre énergie d'Urbach et densité de défauts profonds. Pour la détermination de cette dernière, nous avons suggéré une méthode simple considérant l'absorption à une seule énergie (absorption à 1.2 eV). Cette méthode a été testée lors de ce travail sur différents échantillons intrinsèques de a-Si:H. Ces tests devraient être étendus maintenant à toute une gamme de matériaux (alliages et matériaux dopés) afin d'établir sa fonctionnalité. Nous avons d'autre part montré, par cette technique de déconvolution et par des mesures de densité de spins, que la détermination de la densité d'états par la méthode de l'excès d'absorption et la constante de calibration de Jackson et Amer sous-estimaient la densité réelle de défauts par un facteur 2-4.

La technique de temps-de-vol est un outil extrêmement intéressant pour mesurer des propriétés de transport des électrons ou des trous dans une couche de a-Si:H. Nous avons démontré que la mesure à différentes longueurs d'onde permettait de détecter les profils d'inhomogénéités d'un échantillon et d'améliorer considérablement la fiabilité des valeurs de $\mu\tau$ de volume obtenues. Le rapport élevé (> 100) trouvé entre les sections efficaces de capture des électrons par les centres chargés positivement et les centres neutres rend la mesure de valeurs de volume pour le produit $\mu\tau$ dans des diodes PIN très problématique. Le produit $\mu\tau$ dans ces dernières est une fonction de l'occupation des différents types de défauts, et donc de la position. Le rapport entre les sections efficaces de capture des trous par les centres neutres et chargés reste à estimer.

La dégradation des performances des cellules solaires par la dégradation n'est due ni à une diminution de la mobilité de dérive (dans la couche intrinsèque), ni à une modification du seuil de mobilité par des fluctuations de potentiel à longue distance. L'existence de ces dernières dans le a-Si:H intrinsèque, ainsi que leurs éventuels effets sur le transport restent à démontrer.

Annexe 1: caractéristiques des échantillons

Tous les échantillons VHF ont été déposés à Neuchâtel par la technique VHF-GD⁸, alors que les échantillons RF ont été déposés à Princeton par une technique standard RF-GD^{106,107}.

Paramètres de déposition

T_s	température de substrat
p	pression totale
P	densité de puissance par unité de surface
Φ	flux de gaz
r	taux de déposition

Caractéristiques des échantillons

σ_{dark}	Conductivité dans le noir en configuration coplanaire
E_{act}	Energie d'activation de la conductivité σ_{dark}
σ_{photo}	Photoconductivité sous lumière blanche (HLX 100 mWcm ⁻²) en configuration coplanaire
E_{opt}	Bande interdite optique de Tauc
N_s	Densité de défauts mesurée par PDS par l'excès d'absorption intégrée et la constante de calibration de Jackson et Amer
E_0	Energie d'Urbach
E_{0v}	Energie caractéristique de la queue de bande de valence

Echantillons VHF utilisés pour les déconvolutions de spectres

Couches a-Si:H déposées sur verre Dow Corning 7059

	T_s [°C]	p [mbar]	P [Wcm ⁻²]	Φ SiH ₄ [sccm]	f [MHz]	r [Ås ⁻¹]	d [µm]
A260188/1	220	0.14	0.023	6.2	70	3.8	4.16
A170789	150	0.3	0.15	24	70	19.3	2.3

	σ_{dark} [Scm ⁻¹]	E_{act} [eV]	σ_{photo} [Scm ⁻¹]	E_{opt} [eV]	N_s [cm ⁻³]	E_0 [meV]	E_{0v} [meV]
A260188/1	1.0×10^{-9}	0.70	1.5×10^{-4}	1.76	1.4×10^{16}	55	54
A170789	4.5×10^{-11}	0.72	5.7×10^{-5}	1.77	6.6×10^{16}	56	53

Echantillons utilisés pour la série en épaisseur

Couches a-Si:H déposées sur verre Dow Corning 7059 avec les paramètres de déposition suivants:

T_s :	160 °C
p :	0.28 mbar
P :	0.15 Wcm ⁻²
Φ :	18.5 sccm de SiH ₄
f :	70 MHz
r :	16-17 Ås ⁻¹

	d [μm]	σ_{dark} [Scm ⁻¹]	E_{act} [eV]	σ_{photo} [Scm ⁻¹]	E_{opt} [eV]	N_s [cm ⁻³]	E_0 [meV]	E_{0v} [meV]
A120687/2	0.21	2.4×10^{-11}	0.85	1.3×10^{-5}		8.9×10^{17}	69.9	
A140687/1	0.53	2.3×10^{-11}	0.86	3.3×10^{-5}	1.71	5.1×10^{16}	62.3	55.6 (a)
A110687/1	0.95	5.1×10^{-11}	0.86	3.6×10^{-5}	1.75 (a)	2.0×10^{16}	60.6	52.9 (a)
A100687/1	2.03	9.1×10^{-11}	0.73	2.6×10^{-5}	1.78 (a)	1.6×10^{16}	58.8	53.6 (a)
A160687/1	3.70	1.7×10^{-10}	0.78	1.6×10^{-5}	1.75 (a)	1.1×10^{16}	61.9	56.6 (a)
A230687/1	7.05	7.0×10^{-11}	0.69	1.1×10^{-5}	1.77 (a)	8.5×10^{15}	59.1	53.6 (a)
A140687/2	9.30	2.6×10^{-10}	0.71	1.6×10^{-5}	1.74 (a)	8.2×10^{15}	57.0	50.9 (a)
A290687/1	10.40	8.1×10^{-11}	0.69	1.1×10^{-5}	1.77 (a)	1.7×10^{16}	55.9	51.0 (a)
A290587/1	21.50	5.1×10^{-11}	0.74	3.2×10^{-6}	1.77 (a)	3.6×10^{15}	55.5	52.1 (a)

(a) Déterminées par déconvolution du spectre de PDS.

Echantillons VHF utilisés pour les mesures de $\mu\tau$

	Structure	T_s [°C]	p [mbar]	P [Wcm ⁻²]	Φ SiH ₄ [sccm]	f [MHz]	r [Ås ⁻¹]	d [μm]
B020589	(a)	220	0.3	0.15	26.6	70	20.2	4.72
A201289	(a),(b)	200	0.3	0.15	22	70	19.8	6.5
A070890(4)	(a)	220	0.3	0.15	22	70	19.3	3.24
A071190	(c)	220 / 100	0.3	0.15	22.5	70	19 / 10	2.7 / 0.3
C090191	(d)	200	0.35	0.023	21	70	9.5	2(e)

- (a) Diodes Schottky déposées sur Cr évaporé sur verre Dow Corning 7059 avec contact supérieur (Schottky) semi-transparent en Cr.
- (b) Egalement avec contact Schottky en Pt et Pd.
- (c) Structure formée d'une couche défectueuse de 0.3 μm déposée à 100 °C sur une "bonne" couche de 2.7 μm déposée à 220 °C.
- (d) Diode PIN avec la structure Dow Corning/ TCO/ a-SiC:B:H (10 nm)/ a-Si:H (2 μm)/ a-Si:P:H (40 nm)/ Cr.
- (e) Epaisseur de la couche intrinsèque.

	$\sigma_{\text{dark}} [\text{Scm}^{-1}]$	$E_{\text{act}} [\text{eV}]$	$E_{\text{opt}} [\text{eV}]$	$N_s [\text{cm}^{-3}]$	$E_0 [\text{meV}]$	$\mu\tau_e [\text{cm}^2\text{V}^{-1}]$	$\mu\tau_h [\text{cm}^2\text{V}^{-1}]$
B020589	1.1×10^{-11}	0.78		1.8×10^{16}	56	1.2×10^{-7}	4.1×10^{-9}
A201289	3.2×10^{-11}	0.81	1.71	1.5×10^{16}	57	2.5×10^{-8}	
A070890(4)					42 (a)	2×10^{-7}	2.4×10^{-9}
A071190	-	-	-	-	-	8×10^{-8} (b)	
C090191	-	-	-	-	-	8×10^{-8} (c)	7×10^{-9}

- (a) Mesurée par CPM sur la diode Schottky en polarisation inverse
(b) Valeur pour la "bonne" couche
(c) Valeur maximum mesurée

Echantillons RF utilisés pour les mesures de $\mu\tau$

Diodes Schottky avec une structure verre/ Cr/ a-Si:H/ Pd et couches déposées sur verre Dow Corning 7059:

	$T_s [^\circ\text{C}]$	$p [\text{mbar}]$	$P[\text{Wcm}^{-2}]$	$\Phi \text{ SiH}_4 [\text{sccm}]$	$f [\text{MHz}]$	$r [\text{\AA s}^{-1}]$	$d [\mu\text{m}]$
90415	200	0.04	0.13	20	13.56	3.13	3.4
90418	200	0.04	0.13	20	13.56	1.69	2.5
905151	200	0.04	0.13	20	13.56	0.94	2.25

	$\sigma_{\text{dark}} [\text{Scm}^{-1}]$	$E_{\text{act}} [\text{eV}]$	$\sigma_{\text{photo}} [\text{Scm}^{-1}]$	$E_{\text{opt}} [\text{eV}]$	$N_s [\text{cm}^{-3}]$	$E_0 [\text{meV}]$	$\mu\tau_e [\text{cm}^2\text{V}^{-1}]$
90415	1.9×10^{-11}	0.82	6.0×10^{-6} (a)	1.73	6.0×10^{15}	54.5	7.0×10^{-8}
90418	4.2×10^{-11}	0.81	1.0×10^{-5} (a)	1.72	8.1×10^{15}	51.5	1.6×10^{-8}
905151	1.3×10^{-11}	0.85	1.9×10^{-5} (a)	1.72	9.3×10^{15}	50.8	9.0×10^{-8}

- (a) Mesurées sous lumière uniformément absorbée à un taux de génération de $G=10^{19} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$.

Echantillons RF à bande interdite variable et alliages a-SiGe:H

Diodes Schottky avec une structure verre/ Cr/ a-Si:Ge:H/F/ Pd et couches déposées sur verre Dow Corning 7059:

	T_s [°C]	p [mbar]	P[Wcm ⁻²]	Φ SiF ₄ [sccm]	Φ GeF ₄ [sccm]	Φ H ₂ [sccm]	f [MHz]	r [Ås ⁻¹]	d [µm]
RC309	300	0.144	0.25	28	1.0	4.6	13.56	0.22	0.31
RC311	"	"	"	"	0 → 1.0	"	"	0.42	0.64
RC312	"	"	"	"	1.0 → 0	"	"	0.42	0.65
RC313	"	"	"	"	0.89	"	"	0.41	0.59
RC316	"	"	"	"	0.78	"	"	0.42	0.63
RC319	"	"	"	"	0.56	"	"		0.51
RC320	"	"	"	"	0 → 0.56	"	"		0.46
RC321	"	"	"	"	0.56 → 0	"	"		0.34
RC356	"	"	"	"	0 → 0.67	"	"	0.53	0.79
RC357	"	"	"	"	0.67 → 0	"	"	0.45	0.68

	σ_{dark} [Scm ⁻¹]	E_{act} [eV]	σ_{photo} [Scm ⁻¹]	E_{opt} [eV]	$\mu\tau_e$ [cm ² V ⁻¹]
RC309	2.1×10^{-5}	0.42	5.3×10^{-6}	1.13	7.5×10^{-10}
RC311				1.73 → 1.13 (a)	-
RC312				1.73 → 1.13 (a)	-
RC313	5.6×10^{-6}	0.43	3.3×10^{-6}	1.16	1.8×10^{-9}
RC316	2.5×10^{-7}	0.44	7.0×10^{-6}	1.25	9.5×10^{-9}
RC319	2.1×10^{-7}	0.52	4.5×10^{-5}	1.38	2.9×10^{-9}
RC320	1.3×10^{-7}	0.48	1.4×10^{-4}	1.73 → 1.38 (a)	-
RC321	3.7×10^{-7}	0.49	1.4×10^{-4}	1.38 → 1.73 (a)	-
RC356	8.2×10^{-10}	0.51	3.7×10^{-7}	1.73 → 1.23 (a)	-
RC357	3.2×10^{-9}	0.43	6.0×10^{-7}	1.23 → 1.73 (a)	-

(a) Valeurs de la bande interdite (T_{auc}) côté substrat → côté surface

Annexe 2: Notations, symboles et abréviations

Notations, symboles

α	Coefficient d'absorption, facteur de dispersion $\alpha \approx T/T_c$
ϵ_0	Energie de l'origine de la bande parabolique par rapport au bord de bande, constante diélectrique
ϵ_2	Partie imaginaire de la constante diélectrique
μ, μ_d	Mobilité de dérive
μ_0	Mobilité microscopique, mobilité de bande
μ_e, μ_h	Mobilité de dérive des électrons, respectivement des trous
$\mu\tau$	Produit mobilité-temps de vie
$\mu\tau_e, \mu\tau_h$	Produit mobilité-temps de vie de dérive des électrons, resp. des trous
$\mu\tau^b$	Produit mobilité-temps de vie de volume
$\mu\tau^i$	Produit mobilité-temps de vie de la zone de champ interne (de la i^{e} couche)
$\mu\tau^m$	Produit mobilité-temps de vie apparent ou mesuré
ν_0	Fréquence de tentative d'échappement ("attempt to escape frequency")
σ	Conductivité
$\sigma_d, \sigma_{\text{dark}}$	Conductivité dans le noir
σ_{photo}	Photoconductivité
σ^+	Section efficace de capture des électrons par les D^+
σ_n^0	Section efficace de capture des électrons par les D^0
τ	Temps de vie, temps de piégeage profond
τ_{diel}	Constante de relaxation diélectrique
τ_{RC}	Constante de temps RC
A	Densité de défauts de la DOS
a-Si:H	Silicium amorphe hydrogéné
a-SiC:H	Alliage silicium carbone amorphe hydrogéné
a-SiGe:H	Alliage silicium germanium amorphe hydrogéné
d	Epaisseur
D	Constante de diffusion
D^+, D^0, D^-	Liaison pendante chargée positivement, neutre et chargée négativement
DB	Liaison pendante
d	Epaisseur
d_i, d_1	Epaisseur de la zone de champ interne (de la i^{e} couche)
E_0	Energie d'Urbach
E_{0c}	Energie caractéristique de la queue de bande de conduction
E_{opt}	Largeur de la bande interdite
E_{0v}	Energie caractéristique de la queue de bande de valence
E_a, E_{act}	Energie d'activation de la conductivité
$E_{\text{act}}(\mu)$	Energie d'activation de la mobilité
E_Q	Energie d'activation de $Q(T)$
E_S	Energie d'activation de $S(T)$
E_c	Energie
E_f	Energie de Fermi

E_g	Largeur de la bande interdite (déterminée optiquement)
E_i	Energie du pic de la distribution des défauts profonds
E_v	Largeur de la bande interdite
E^*	Energie de thermalisation
f	Fonction de Fermi
F	Champ électrique
F_i	Champ électrique interne (de la i^{e} couche)
f^+, f^0, f^-	Fonction d'occupation des défauts profonds D^+ , D^0 , D^-
G	Taux de génération
$J(E)$	Densité d'états jointe
N_c	Densité d'états au bord de la bande de conduction
$N_c(E)$	Densité d'états occupés
$N_{CB}(E)$	Densité d'états de la bande de conduction
$N_{CBT}(E)$	Densité d'états de la queue de bande de conduction
N_{dd}	Densité de défauts profonds
$N_{D^{+},0,-}(E)$	Densité d'états des différents états profonds
n_f	Densité d'électrons libres
n_t	Densité d'électrons piégés
N_s	Densité de spins, densité de défauts profonds (calibrée par la densité de spins)
N_v	Densité d'états au bord de la bande de valence
$N_v(E)$	Densité d'états inoccupés
$N_{VB}(E)$	Densité d'états de la bande de valence
$N_{VBT}(E)$	Densité d'états de la queue de bande de valence
$P^2(E)$	Moyenne des éléments de matrice de l'opérateur du moment
$Q(T)$	Fonction obtenue par $S(T)$ et $\sigma_d(T)$
$S(T)$	Coefficient de Seebeck
$R^2(E)$	Moyenne des éléments de matrice de l'opérateur de dipôle
U	Energie de corrélation, tension électrique
W	Demi-largeur de la distribution gaussienne de défauts profonds, longueur de la zone de déplétion
T	Température
T_c	Température caractéristique d'une queue de bande, $E_0=kT_c$
t_t	Temps de transit
Z	Fonction de partition

Abréviations

BIS	Bremsstrahlung Isochromate Spectroscopy
CB	Bande de conduction
CBT	Queue de bande de conduction
CPM	Constant Photocurrent Method
CVD	Chemical Vapour Deposition
CVT	Queue de bande de valence
DOS	Densité d'états

GD	Glow Discharge, décharge lumineuse
ESR	Electron Spin Resonance, Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)
IR	Infra-rouge
PDS	Photothermal Deflection Spectroscopy, spectroscopie à déflexion photothermique
RF	Radio-Frequency, radio-fréquence
SCLC	Space Charge Limited Current, courant limité par la charge d'espace
SSPG	Steady-State Photocarrier Grating
SWE	Effet Staebler-Wronski
TOF	Time-of-Flight, temps-de-vol (la technique de)
TROK	Modèle de Tiedje, Rose, Orenstein et Kastner
UPS	Ultra-violet Photoemission Spectroscopy
VB	Bande de valence
VHF	Very-High-Frequency, très haute fréquence
XPS	X-ray Photoemission Spectroscopy

Références bibliographiques

1. W.E. Spear, P.E. LeComber, Sol. State Comm. **17** (1975) 1193.
2. M. Favre, Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, 1991.
3. L.Ley, dans "Topics in Applied Physics, The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon II", édité par J.D. Joanopoulos et G. Lukovski, Springer Verlag, (1984) 61.
4. N.F. Mott, Adv. Phys. **16** (1967) 49.
5. W.E. Spear, P.G. LeComber, Phil. Mag. **B33** (1976) 935.
6. D.L. Staebler, C.R. Wronski, Appl. Phys. Lett. **31** (1977) 292.
7. "Semiconductors and Semimetals, Volume 21, Hydrogenated Amorphous Silicon, Part A", édité par J.I. Pankove, Academic Press, (1984).
8. H. Curtins, N. Wyrsh, M. Favre, A.V. Shah, Plasma Chem. and Plasma Proc. **7** (1987) 267.
9. H. Overhof, P. Thomas, "Electronic Transport in Hydrogenated Amorphous Semiconductors", Springer-Verlag, (1989).
10. T. Tiedje, dans "Semiconductors and Semimetals, Volume 21, Hydrogenated Amorphous Silicon, Part C", édité par J.I. Pankove, Academic Press, (1984) 207.
11. K. Weiser, D. Ritter, dans "Advances in Disordered Semiconductors- Vol. 1. Amorphous Silicon and Related Materials, Vol. B", édité par H. Fritzsche, World Scientific, Singapore, (1989) 871.
12. P.J. Zanzucchi, dans "Semiconductors and Semimetals, Volume 21, Hydrogenated Amorphous Silicon, Part B", édité par J.I. Pankove, Academic Press, (1984) 113.
13. J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Phys. Stat. Sol. **15** (1966) 627.
14. G.D. Cody, dans "Semiconductors and Semimetals, Volume 21, Hydrogenated Amorphous Silicon, Part B", édité par J.I. Pankove, Academic Press, (1984) 11.
15. W. Jackson, N.M. Amer, J. Appl. Phys. **51** (1980) 3343.
16. H. Curtins, M. Favre, dans "Advances in Disordered Semiconductors- Vol. 1. Amorphous Silicon and Related Materials, Vol. A", édité par H. Fritzsche, World Scientific, Singapore, (1989) 329.
17. M. Vanecek, J. Kocka, J. Stuchlik, Z. Kozisek, O. Stika, A. Triska, Solar Energy Mat. **8** (1983) 411.
18. R.W. Collins, J.M. Cavese, A.H. Clark, dans "Disordered Semiconductors", édité par M.A. Kastner, G.A. Thomas, S.R. Ovshinski, Plenum Press, (1987) 447.
19. A.-M. Antoine, Thèse de doctorat, Université Paris VII, (1987).
20. P.C. Taylor, K. Morigaki, dans "Semiconductors and Semimetals, Volume 21, Hydrogenated Amorphous Silicon, Part C", édité par J.I. Pankove, Academic Press, (1984) 99 et 155.
21. D.P. Woodruff, T.A. Delchar, "Modern technique of surface science", Cambridge Univ. Press, (1986).
22. J.D. Cohen, dans "Semiconductors and Semimetals, Volume 21, Hydrogenated Amorphous Silicon, Part C", édité par J.I. Pankove, Academic Press, (1984) 9.
23. R.A. Street, dans "Semiconductors and Semimetals, Volume 21, Hydrogenated Amorphous Silicon, Part B", édité par J.I. Pankove, Academic Press, (1984) 197.
24. G. Schumm, G.H. Bauer, Phys. Rev. **B39** (1989) 5311.
25. I. Solomon, R. Benferhat, H. Tran-Quoc, Phys. Rev. **B30** (1984) 3422.

26. F. Schauer, S. Nespurek, O. Zmeskal, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **19** (1986) 7231.
27. R. Bellissent, dans "Advances in Disordered Semiconductors- Vol. 1. Amorphous Silicon and Related Materials, Vol. A", édité par H. Fritzsche, World Scientific, Singapore, (1989) 93.
28. J.S. Lannin, dans "Semiconductors and Semimetals, Volume 21, Hydrogenated Amorphous Silicon, Part B", édité par J.I. Pankove, Academic Press, (1984) 159.
29. L.C. Feldman, J.W. Mayer, "Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis", North-Holland, (1986).
30. A.C. Boccara, D. Fournier, W. Jackson, N.M. Amer, *Opt. Lett.* **5** (1980) 377.
31. A.C. Boccara, D. Fournier, J. Badoz, *Appl. Phys. Lett.* **36** (1980) 130.
32. W.B. Jackson, N.M. Amer, A.C. Boccara, D. Fournier, *Appl. Opt.* **20** (1981).
33. G. Frosio, Travail de diplôme, Institut de Microtechnique, Université de Neuchâtel, 1986.
34. W.B. Jackson, N.M. Amer, *Phys. Rev. B* **25** (1982) 5559.
35. S.H. Wemple, *J. Chem. Phys.* **67** (1977) 2151.
36. Y.-M. Li, W. Paul, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **219** (1991) 587.
37. W. Shelter, W. Hell, R. Helbig, M. Schulz, *J. Phys. C: Sol. State Phys.* **15** (1982) 5839.
38. M. Favre, H. Curtins, A.V. Shah, *J. of Non-Cryst. Solids* **97&98** (1987) 731.
39. H.Curtins, M. Favre, Y. Ziegler, N. Wyrsh, A.V. Shah, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **118** (1988) 159.
40. G. Grillo, L. De Angelis, *J. of Non-Cryst. Solids* **114** (1989) 750.
41. D.G. Rodley, D.I. Jones, A.D. Stewart, *Phil. Mag.* **59** (1989) 149.
42. N. Hata, P. Roca i Cabarrocas, N. Wyrsh, S. Wagner, M. Favre, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **192** (1990) 615.
43. N. Hata, S. Wagner, P. Roca i Cabarrocas, M. Favre, *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 2448.
44. A. Asano, M. Stutzmann, *J. Non-Cryst. Sol.* **137&138** (1991) 623.
45. M. Born et E. Wolf dans "Principle of Optics", 6th edition, Pergamon Press, (1980) 612.
46. W.B. Jackson, S.M. Kelson, C.C. Tsai, J.W. Allen, S.-J. Oh, *Phys. Rev.* **B31** (1985) 5187.
47. N.F. Mott, E.A. Davis, dans "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials", 2nd edition, Clarendon Press, Oxford, (1979) 272.
48. K. Pierz, travail de diplôme, Université de Marburg, (1986).
49. M. Vanecek, A. Abraham, O. Stika, J. Kocka, *Phys. Stat. Sol. (a)* **83** (1984) 617.
50. J. Kocka, M. Vanecek, A. Triska, dans "Advances in Disordered Semiconductors- Vol. 1. Amorphous Silicon and Related Materials, Vol. A", édité par H. Fritzsche, World Scientific, Singapore, (1989) 297.
51. Z E. Smith, S. Wagner, dans "Advances in Disordered Semiconductors- Vol. 1. Amorphous Silicon and Related Materials, Vol. A", édité par H. Fritzsche, World Scientific, Singapore, (1989) 409.
52. G. Schumm, C.-D. Abel, G.H. Bauer, *J. of Non-Cryst. Sol.* **137&138** (1991) 351.
53. H. Okamoto, Y. Hamakawa *Sol. State Comm.* **24** (1977) 23.
54. L. Schweitzer, M. Grünewald, H. Dersch, *J. de Phys.* **42** (1981) C4-827.
55. F. Vaillant, D. Jousse, *Phys. Rev.* **B34** (1986) 4088.

56. J. Kocka, M. Vanecek, F. Schauer, J. of Non-Cryst. Solids, **97&98** (1987) 715.
57. N.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Tenkolsky, W.T. Vetterling, dans "Numerical Recipes", Cambridge University Press.
58. P.D. Persans, Phil. Mag. **B 46** (1982) 435.
59. I. Hirabayashi, K. Winer, L. Ley, J. of Non-Cryst. Solids **97&98** (1987) 87.
60. N. Wyrsh, F. Finger, T.J. McMahon, M Vanecek, J. of Non-Cryst. Sol. **137&138** (1991) 347.
61. M. Vanecek, communication privée.
62. K. Pierz, W. Fuhs, H. Mell, J. of Non-Cryst. Solids **114** (1989) 651.
63. M. Stutzmann, W.B. Jackson, C.C. Tsai, Phys. Rev. **B32**, 23 (1985).
64. K. Pierz, H. Mell, J. Terjukov, J. of Non-Cryst. Sol. **77&78** (1985) 547.
65. P. Jensen, Sol. State Comm. **76** (1990) 1301.
66. C.R. Wronski, Z E. Smith, S. Aljishi, V. Chu, K. Shepard, D.S. Shen, R. Schwarz, D. Slobodin, S. Wagner, AIP Conf. Proc. **157** (1987) 70.
67. A. Lachter, R.L. Weissfield, W. Paul, Solar En. Mat. **7** (1982) 263.
68. K. Pierz, B. Hilgenberg, H. Mell, G. Weiser, J. of Non-Cryst. Solids **97&98** (1987) 91.
69. K. Pierz, W. Fuhs, H. Mell, Proc. of the 19th International Conference on the Physics of Semiconductors, PIOP, Warsaw, (1989) 1609.
70. N.W. Wang, X. Xu, S. Wagner, AIP Conf. Proc. **234** (1991) 186.
71. M. Jaros, Phys. Rev. **B16** (1977) 3694.
72. G.Schumm, G.H. Bauer, J. of Non-Cryst. Sol. **137&138** (1991) 315.
73. A.H. Mahan, M. Vanecek, AIP Conference Proceeding **234** (1991) 195.
74. T. Shimizu, H. Kidoh, A. Morimoto, M. Kumeda, Jap. Appl. Phys. **28** (1989) 586.
75. W.E. Spear, J. of Non-Cryst. Sol. **1** (1969) 197.
76. J. Kocka, C.E. Nebel, G.H. Bauer, O. Klima, Y. Xiao, E. Sipek, J. Juska, Proc. of the 20th ICPS, Thessalonik, World Scientific, (1990) 2059.
77. J. Kocka, O. Klima, J. Juska, M. Hoheisel, R. Plättner, J. of Non-Cryst. Sol. **137&138** (1991) 427.
78. J.R. Haynes, W. Shockley, Phys. Rev. **81** (1951) 835.
79. T. Tiedje, dans "Topics in Applied Physics, Volume 56, The Physics of Hydrogenated Silicon II", édité par J.D. Joannopoulos et G. Lukovsky, Springer Verlag, 1984, p. 261.
80. J.M. Marshall, Rep. Prog. Phys. **46** (1983) 1235.
81. H. Scher, E.W. Montroll, Phys. Rev. **B12** (1975) 2455.
82. M. Silver , L. Cohen, Phys. Rev. **B15** (1977) 3276.
83. T. Tiedje, A. Rose, Solid State Comm. **37** (1981) 48.
84. H. Orenstein, M.A. Kastner, Phys. Rev. Lett. **46** (1981) 1421.
85. H. Michiel, G.J. Adriaenssens, E.A. Davis, Phys. Rev. **B34** (1986) 2486.
86. F.R. Shapiro, Sol. State Comm. **68** (1988) 623.
87. F.R. Shapiro, Y. Bar-Yam, J. Appl. Phys. **64** (1988) 2185.
88. J. Kocka, C.E. Nebel, C.-D. Abel, Phil. Mag. **B63** (1991).
89. R.A. Street, Phil. Mag. **B49** (1984) L15.
90. S.P. Hotalding, H. Antoniadis, E.A. Schiff, J. of Non-Cryst. Sol. **114** (1989) 420.
91. K. Hecht, Z. Phys. **77** (1932) 235.
92. D. Shen, Thèse de doctorat, Université de Princeton, (1988).

93. G. Juska, K. Arlauskas, O. Klima, J. Kocka, J. of Non-Cryst. Sol. **137&138** (1991) 411.
94. F.H. Karg, W. Krühler, M. Möller, K.v. Klitzing, J. Appl. Phys. **60** (1986) 2016.
95. E. Sauvain, A. Shah, J. Hubin, P. Pipoz, J. of Non-Cryst. Sol. **137&138** (1991) 475.
96. F.H. Karg, Thèse de doctorat, Université de Munich, (1987).
97. R.A. Street, Phys. Rev. **B27** (1983) 4924.
98. D.S. Shen, S. Aljishi, J.P. Conde, Z.E. Smith, V. Chu, S. Wagner, SPIE Vol. 763, Physics of Amorphous Semiconductor devices (1987) 17.
99. W.E. Spear, J. of Non-Cryst. Sol. **59&60** (1983) 1.
100. J. Mort, I. Chen, M. Morgan, Phys. Rev. Lett. **45** (1980) 1348.
101. W.E. Spear, H.L. Steemers, Phil. Mag. **B47** (1983) L107.
102. F. Corasco, W.E. Spear, Phil. Mag. **B47** (1983) 495.
103. K. Dietrich, F.H. Karg et W. Krühler, Technical Digest of the International PVSEC-5, Kyoto, (1990) 247.
104. R. Vanderhaghen et C. Longeaud, Mat. Res. Soc. Proc. **149** (1989) 357.
105. J.M. Marshall, dans "Advances in Disordered Semiconductors- Vol. 1. Amorphous Silicon and Related Materials, Vol. A", ed. H. Fritzsche (World Scientific, Singapore), (1989) 799.
106. J. Kolodzey, S. Aljishi, R. Schwarz, D. Slobodin, S. Wagner, J. Vac. Sci. Technol. **A4** (1986) 2499.
107. J.P. Conde, S. Wagner, dans "Advances in Disordered Semiconductors- Vol. 1. Amorphous Silicon and Related Materials, Vol. B", édité par H. Fritzsche, World Scientific, Singapore, (1989) 1099.
108. J. Tauc, dans "Festkörperproblem: Advances in Solid State Physics **XX II**", édité par P. Grosse, Vieweg (1982) 85.
109. A. Doghmane, W.E. Spear, Phil. Mag. **B53** (1986) 463.
110. S.M. Sze, dans "Semiconductors Devices, Physics and Technology", John Wiley & Sons, (1985) 160.
111. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 62nd edition, CRC Press.
112. W.E. Spear, H.L. Steemers, P.G. Le Comber and R.A. Gibson, Phil. Mag. **B50** (1984) L33.
113. R.A. Street and K. Winer, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. **149** (1989) 131.
114. K. Winer, L. Ley, dans "Advances in Disordered Semiconductors, Vol. 1, Amorphous Silicon and Related Materials, Vol. A", édité par H. Fritzsche, World Scientific, Singapore, (1989) 365.
115. M. Favre, A. Shah, J. Hubin, E. Bustarret, M. A. Hachicha, S. Basrour, J. of Non-Cryst. Sol. **137&138** (1991) 335.
116. W.E. Spear, A.C. Hourd, S. Kinmond, J. of Non-Cryst. Sol. **77&78** (1985) 607.
117. K. Hattori, Y. Niwano, H. Okamoto, Y. Hamakawa, J. of Non-Cryst. Sol. **137&138** (1991) 363.
118. Z. Vardeny, T.X. Zhou, J. Tauc, dans "Advances in Disordered Semiconductors, Vol. 1, Amorphous Silicon and Related Materials, Vol. A", édité par H. Fritzsche, World Scientific, Singapore, (1987) 513.
119. J.P. Conde, D. Shen, V. Chu, S. Wagner, IEEE Trans. on Elect. Dev. **36** (1989) 2834.

120. S. Aljishi, Z.E. Smith, S. Wagner, dans "Advances in Disordered Semiconductors- Vol. 1. Amorphous Silicon and Related Materials, Vol. B", édité par H. Fritzsche, World Scientific, Singapore, (1989) 887.
121. C.R. Wronski, dans "Semiconductors and Semimetals, Volume 21, Hydrogenated Amorphous Silicon, Part C", édité par J.I. Pankove, Academic Press, (1984) 347.
122. B. von Roedern, A. Madan, *Phil. Mag.* **B63** (1991) 293.
123. H. Overhof, P. Thomas, dans "Electronic Transport in Hydrogenated Amorphous Semiconductors", Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 114, Berlin, (1989).
124. H. Overhof, W. Beyer, *Phil. Mag.* **B43** (1981) 433.
125. D. Hauschildt, W. Fuhs, H. Mell, *Phys. Stat. Sol. B* **111** (1982) 171.
126. D. Hauschildt, Thèse de doctorat, Université de Marburg, (1982).
127. W. Paul, D.A. Anderson, *Sol. Energy Mat.* **5** (1981) 229.
128. J.M. Marshall, R.A. Street, M.J. Thomson, *J. of Non-Cryst. Sol.* **66** (1984) 175.
129. J. Takada, H. Fritzsche, *Phys. Rev.* **B36** (1987) 1710.
130. H. Fritzsche, K.-J. Chen, *Phys. Rev.* **B23** (1983) 4900.
131. R.A. Street, *Appl. Phys. Lett.* **42** (1983) 507 .
132. H. Antoniadis, Q. Wang, E.A. Schiff, S. Guha, à paraître dans "Amorphous Silicon Technology-1991", edited by A. Madan et al., Material Research Society, Pittsburgh, (1991).
133. B. von Roedern, *AIP Conf. Proc.* **234** (1991) 122.

Remerciements

Je tiens à remercier vivement M. le Professeur Shah, mon directeur de thèse, de son soutien dans l'élaboration de ce projet. Sa confiance, ses suggestions et conseils pertinents (parfois colorés...), de même que nos nombreuses discussions m'ont aidé à réaliser ce travail.

J'aimerais aussi remercier tout particulièrement Hermann Curtins, avec qui j'ai travaillé lors des débuts de ce projet; il a été un véritable moteur pour le groupe a-Si:H de l'institut de Microtechnique par son dynamisme et son entrain.

Une partie de ce travail a été réalisée à l'Université de Princeton aux Etats-Unis, dans le groupe du Professeur Wagner. Je tiens également à le remercier d'avoir rendu ce séjour d'une année possible; celle-ci fut enrichissante tant du point de vue scientifique que humain.

J'ai beaucoup apprécié la chaleureuse collaboration avec Milan Vanecek lors de travaux communs. Je le remercie pour tous ses commentaires et suggestions fructueux.

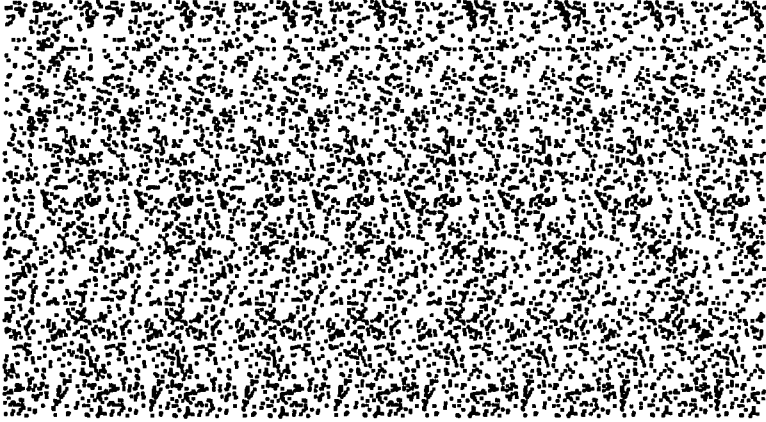
Je remercie aussi tout le groupe du silicium amorphe de l'institut de Microtechnique, pour l'ambiance, les coups de mains, les discussions sérieuses et moins sérieuses..., pour tout ce qui a rendu ce travail possible et agréable. Je souhaite que cette ambiance se perpétue pour le bénéfice de mes successeurs.

Je tiens aussi à remercier les membres du jury, M. J. Kocka, M. F. Karg et M. le Professeur H. Beck pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail, malgré leurs nombreuses occupations.

Finalement, j'aimerais aussi remercier mes parents pour leur soutien pendant toutes mes études, sans lequel la physique ne serait très certainement qu'une lointaine préoccupation. Je remercie aussi tout particulièrement Martine pour son soutien moral et orthographique...



...sans oublier Gotlieb et sa RAB.



Représentation en trois dimensions RDS¹ (Random-Dot Stereogram) d'un modèle "alpin" de fluctuations de potentiel². La perspective en trois dimensions est obtenue lorsque, par défocalisation de la vision, les deux points du bas de la représentation sont perçus comme trois points.

¹ D. Bar-Natan, *The Mathematical Journal* **1** (1991) 71.

² J.M. Marshall, *Rep. Prog. Phys.* **46** (1983) 1235.