



Université de Neuchâtel  
Institut de Microtechnique

# Propriétés électroniques et structurales du silicium microcristallin hydrogéné

Thèse

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

**Magali Goerlitzer**

Editeur

Magali GOERLITZER  
Neuchâtel 1998

ISBN 2-9700197-0-1

# IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

**Propriétés électroniques et structurales du  
silicium microcristallin hydrogéné**

de Mme Magali Goerlitzer

---

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

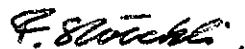
La Faculté des sciences de l'Université de  
Neuchâtel sur le rapport des membres du jury,

MM. A. Shah (directeur de thèse), R. Dändliker,  
H. Beck, P. Renaud (EPF Lausanne) et  
M. Ilegems (EPF Lausanne)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 28 octobre 1998

Le doyen:



F. Stoeckli

*"Lecteur inoccupé, tu me croiras bien, sans exiger de serment, si je te dis que je voudrais que ce livre, comme enfant de mon intelligence, fût le plus beau, le plus élégant et le plus spirituel qui se pût imaginer; mais hélas! je n'ai pu contrevenir aux lois de la nature, qui veut que chaque être engendre son semblable."*

*Miguel de Cervantès (1547-1616)  
Prologue de "Don Quichotte"*

# TABLE DES MATIERES

---

<b>1. INTRODUCTION .....</b>	<b>1</b>
1.1 Introduction au silicium microcristallin hydrogéné ( $\mu\text{-Si:H}$ ).....	1
1.2 Notre $\mu\text{-Si:H}$ .....	3
1.2.1 Méthode de dépôt .....	3
1.2.2 Résultats obtenus jusqu'ici.....	5
1.2.3 Les avantages du $\mu\text{-Si:H}$ .....	6
1.3 Représentation des semiconducteurs par le modèle des bandes d'énergie.....	7
1.3.1 Les semiconducteurs cristallins.....	7
1.3.2 L'a-Si:H.....	10
1.3.3 Le $\mu\text{-Si:H}$ .....	14
1.4 Conclusions.....	14
<b>2. ABSORPTION OPTIQUE ET STRUCTURE DU <math>\mu\text{-Si:H}</math>... 16</b>	<b>16</b>
2.1 Introduction .....	16
2.2 Les techniques de mesure de l'absorption optique .....	18
2.2.1 Mesure de la transmission et de la réflexion (T&R).....	18
2.2.2 Spectroscopie à déflexion thermique (PDS) .....	18
2.2.3 Méthode du photocourant constant (CPM).....	19
2.3 Mesure de l'absorption optique du $\mu\text{-Si:H}$ .....	19
2.3.1 Absorption optique du $\mu\text{-Si:H}$ : cas général .....	19
2.3.2 Absorption optique: série en dilution et série en puissance n° 1 ..	21
2.4 Les techniques de mesure de la structure du $\mu\text{-Si:H}$ .....	24
2.4.1 L'absorption dans l'infrarouge (IR) .....	24
2.4.2 Rayons-X.....	25
2.4.3 Mesures de surface.....	25
2.5 Mesures de la structure: série en dilution et série en puissance n° 1.....	26
2.5.1 Absorption IR .....	26
2.5.2 Rayons-X.....	27
2.5.3 Mesures de surface.....	30
2.6 Absorption optique et structure de la série en puissance n° 2.....	32
2.7 Observations complémentaires sur la structure du $\mu\text{-Si:H}$ .....	33
2.8 Conclusions.....	35
<b>3. TRANSPORT ELECTRONIQUE..... 37</b>	<b>37</b>
3.1 Introduction .....	37
3.2 Transport électronique sans illumination .....	39
3.2.1 Conductivité "dans le noir" ( $\sigma_{\text{dark}}$ ).....	39
3.2.2 Modèle de Seto .....	42
3.2.3 Mesure de Temps de Vol (Time-of-Flight, TOF) .....	47
3.3 Transport sous illumination .....	50
3.3.1 Photoconductivité ( $\sigma_{\text{photo}}$ ).....	50
3.3.2 Mesure de la longueur de diffusion ambipolaire (SSPG) .....	53
a) Conditions de validité exprimées de façon "intuitive".....	54
b) Conditions de validité exprimées de façon "mathématique".....	56
c) Graphe de Balberg ("Balberg Plot") .....	56
d) Le paramètre b.....	57

3.4 Conclusions.....	58
<b>4. MESURE SSPG APPLIQUEE AU <math>\mu\text{c-Si:H}</math>.....</b>	<b>60</b>
4.1 Introduction.....	60
4.2 Hypothèses à éliminer pour l'explication de la courbure dans le graphe de Balberg.....	61
4.2.1 Un effet de la conductivité élevée.....	61
4.2.2 Une prédominance de la dérive sur la diffusion.....	63
4.2.3 Un effet de la diffusion optique.....	65
4.2.4 Un effet de la dégradation induite par la lumière.....	67
4.3 Hypothèses à envisager pour l'explication de la courbure dans le graphe de Balberg.....	67
4.3.1 Une absorption non uniforme en épaisseur et la recombinaison de surface.....	67
4.3.2 Une longueur de diffusion ambipolaire plus faible que la longueur diélectrique.....	71
4.4 Mesures de longueur ambipolaire pour les échantillons $\mu\text{c-Si:H}$ .....	72
4.4.1 Mesure de la longueur ambipolaire pour différents échantillons....	72
4.4.2 Mesure de la longueur ambipolaire pour la série en dilution et les séries en puissance.....	74
4.5 Conclusions.....	76
<b>5. STABILITE DU <math>\mu\text{c-Si:H}</math>.....</b>	<b>79</b>
5.1 Introduction.....	79
5.2 La post-oxydation.....	80
5.2.1 Mesure de la densité de défauts incorporés.....	80
5.2.2 Effet de la post-oxydation sur la conductivité ( $\sigma_{\text{dark}}$ ).....	82
5.2.3 Effet de la post-oxydation sur $\sigma_{\text{photo}}$ , $L_{\text{amb}}$ et $\mu\tau$ évalués par TOF.....	84
5.2.4 Effet de la post-oxydation sur l'absorption dans l'infrarouge.....	88
5.2.5 Effet de la structure sur la post-oxydation.....	90
5.3 Dégradation sous l'effet de la lumière.....	92
5.4 Conclusions.....	95
<b>6. TRANSPORT ELECTRONIQUE DANS LE <math>\mu\text{c-Si:H}</math> ET DANS L'a-Si:H: SIMILITUDES ET DIFFERENCES.....</b>	<b>97</b>
6.1 Introduction.....	97
6.2 Similitudes des transports électroniques du $\mu\text{c-Si:H}$ et de l'a-Si:H.....	98
6.2.1 Le paramètre b.....	98
6.2.2 $L_{\text{amb}}$ , $\sigma_{\text{photo}}$ et b en fonction de la génération.....	100
6.2.3 Les produits $\mu\sigma\tau^{\text{R}}$ en fonction de b.....	102
6.2.4 Les produits $\mu\sigma\tau^{\text{O}}$ .....	106
6.3 Différences entre les transports électroniques du $\mu\text{c-Si:H}$ et de l'a-Si:H.....	108
6.3.1 Transport dans les cellules solaires.....	108
6.3.2 Méthode de la tension de surface sous illumination (Surface PhotoVoltage method, SPV).....	109
6.4 Conclusions.....	111
<b>7. CONCLUSION.....</b>	<b>114</b>
<b>ANNEXE I.....</b>	<b>I 19</b>
<b>REFERENCES.....</b>	<b>I 20</b>
<b>REMERCIEMENTS.....</b>	<b>I 27</b>

## INTRODUCTION

---

*"Savoir ce que tout le monde sait, c'est ne rien savoir."  
Rémy de Gourmont (1858-1915)*

### 1.1 Introduction au silicium microcristallin hydrogéné ( $\mu\text{c-Si:H}$ )

Le silicium microcristallin hydrogéné ( $\mu\text{c-Si:H}$ ) est un semiconducteur de structure non homogène, constitué de cristallites (petits cristaux de silicium sous forme cristalline,  $\text{c-Si}$ ) et de silicium amorphe hydrogéné ( $\text{a-Si:H}$ ), le terme amorphe ne signifiant ici rien d'autre que désordonné. Le  $\mu\text{c-Si:H}$  contient en outre une proportion plus ou moins importante de vide. Comme la taille, la fraction volumique et l'orientation cristallographique des cristallites, de même que la proportion de vide contenu dans le matériau, la nature des joints de grains et le contenu d'hydrogène varient selon les conditions de dépôt, nous allons avoir à faire à différentes sortes de  $\mu\text{c-Si:H}$  suivant les différents "secrets" de fabrication. La taille moyenne des cristallites variant entre environ 10 et 300 Å, la notation nanocristallin est également parfois utilisée.

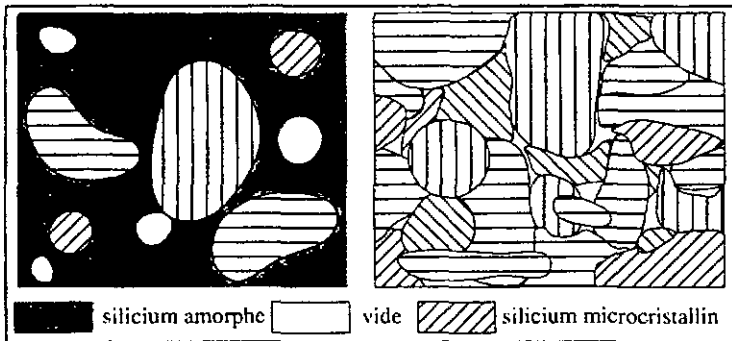


Figure 1.1 Représentation schématique du  $\mu\text{c-Si:H}$ : à gauche quelques cristallites sont "noyées" dans la phase amorphe, à droite la cristallisation est quasi complète, le désordre ne se situant plus qu'aux joints de grains. Les plans cristallographiques, avec diverses orientations, sont représentés par les lignes à l'intérieur des cristallites.

Une première image intuitive du  $\mu\text{-Si:H}$  est donnée par la figure 1.1: nous avons représenté ici deux cas extrêmes, où d'une part quelques cristallites sont "noyées" dans une matrice de silicium amorphe et où d'autre part la cristallisation est presque complète, le désordre étant localisé aux joints de grains.

Une image au microscope électronique (Scanning Electron Microscope, SEM) de la surface révèle une image encore plus complexe, où des sous-structures peuvent apparaître (voir figure 1.2).

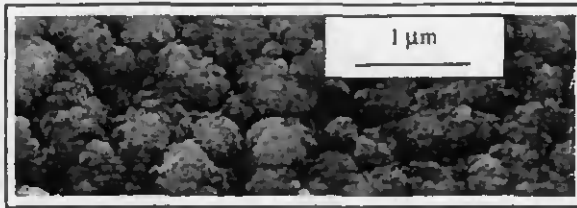


Figure 1.2 Image au microscope électronique de la surface d'une couche microcristalline. On aperçoit des structures d'environ  $0.5 \mu\text{m}$  et des sous-structures d'environ  $0.05 \mu\text{m}$ .

La difficulté sera dès lors de caractériser ce matériau, et surtout de comparer les différentes sortes de  $\mu\text{-Si:H}$ , sachant qu'un simple changement de réacteur ou de géométrie du réacteur de dépôt (voir plus loin) produit des couches différentes, pour les mêmes paramètres de dépôt.

La question se pose donc de savoir pourquoi ce matériau soulève tant d'intérêt. Du point de vue de la science des matériaux, il est à la frontière entre le silicium cristallin et le silicium amorphe, et il est intéressant de savoir comment se comporte ce mélange de deux phases, particulièrement si l'on arrive à contrôler sa structure par les procédés de dépôt. Du point de vue technologique, il est un concurrent sérieux dans les films minces utilisés pour les cellules solaires déposées à basse température [Torres96, Meier98], et par exemple comme contact source et drain dans les transistors pour les écrans plats de grandes dimensions (large area flat panel display) [Kanicki89], comme émetteur dans les transistors bipolaires à hétérojonction [Symons87] et comme senseur de puissance ou comme jauge de contrainte en film mince [Nishida84].

Pour notre part, notre intérêt réside dans l'utilisation du silicium microcristallin comme film mince pour les cellules solaires. Comme dans le cas de l'a-Si:H, la structure d'une cellule solaire microcristalline est de type p-i-n. En effet, les cellules solaires amorphes et microcristallines ont un nombre élevé de défauts situés dans la bande d'énergie interdite (voir § 1.3) qui diminuent le temps de vie des porteurs électriques. Elles sont nécessairement de structure p-i-n [Shah94] afin de bénéficier du champ électrique créé dans la zone <i>, qui sépare les porteurs et permet de les collecter par dérive. Ceci en opposition aux cellules cristallines, dont la collection est assurée par une très grande longueur de diffusion et pour laquelle une structure p-n suffit [Sze83]. Les couches dopées <n> et <p>, de part et d'autre de la couche intrinsèque <i> génèrent le champ électrique et agissent comme contacts, alors que la couche <i> non dopée a comme rôle l'absorption de la lumière et la génération de porteurs libres. Il est immédiatement évident que la couche <i> non dopée a une importance primordiale,

puisque c'est dans cette zone qu'il y a photogénération et séparation des porteurs libres. Le but de cette thèse est d'étudier plus précisément la structure et le transport électronique dans cette partie de la cellule (nommée par la suite couche ou échantillon), son absorption ayant été traitée en détail par Beck [Beck97]. En étudiant le transport dans la couche <i> seule et non pas dans la cellule solaire, on s'affranchit des problèmes technologiques (interfaces, contacts etc.) inhérents aux cellules solaires et de leurs effets sur les mesures du transport électronique. Par contre, comme le but final d'une telle étude est la prédiction de la qualité de la cellule solaire, il faudra trouver un lien entre le transport mesuré dans la couche et les résultats obtenus avec la cellule solaire incorporant cette même couche comme <i>.

Le premier film mince microcristallin a été déposé par Vepřek en 1968 [Vepřek68], utilisant un transport chimique par plasma hydrogène (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition: PECVD) à haute température (600°C). En 1979, Usui [Usui79] prépare pour la première fois un échantillon microcristallin en utilisant le PECVD avec du silane ( $\text{SiH}_4$ ), à basse température (250-300°C), utilisé habituellement pour le dépôt de l'a-Si:H (voir plus loin). En ce qui concerne le dopage du  $\mu\text{-Si:H}$ , plusieurs groupes ont contribué à sa réalisation: un bon résumé du sujet a été établi par Spear [Spear83].

Bien d'autres méthodes que le PECVD existent pour préparer des semiconducteurs microcristallins, comme la cristallisation de la phase amorphe par Laser [Toet96], la pulvérisation cathodique du silicium cristallin par de l'Ar/ $\text{H}_2$  [Feng93], le dépôt par réaction chimique à partir d'une phase gazeuse (thermal Chemical Vapour Deposition: thermal CVD) [Hanna96] etc. La méthode PECVD a été la plus étudiée, car elle possède les avantages suivants: c'est un processus basse température (150-300°C), il est facile de déposer de grandes surfaces et elle a été largement utilisée dans la technologie de l'a-Si:H. Du reste, bien souvent, le  $\mu\text{-Si:H}$  n'est au départ qu'un cas particulier du dépôt PECVD de l'a-Si:H. Plusieurs variations de cette technique existent, que nous n'allons pas développer ici. Nous allons par contre présenter notre méthode de dépôt dans le paragraphe suivant.

## 1.2 Notre $\mu\text{-Si:H}$

Nous allons décrire ici la méthode de dépôt utilisée pour les couches microcristallines présentées dans ce travail, ainsi que les résultats technologiques (rapidité du dépôt, problème de contamination etc..) obtenus jusqu'ici. Le lecteur intéressé par une étude plus approfondie de cet aspect du  $\mu\text{-Si:H}$  se référera à la thèse de Torres [Torres98] et aux références qui y sont citées.

### 1.2.1 Méthode de dépôt

Comme déjà mentionné plus haut, la méthode de dépôt du  $\mu\text{-Si:H}$  est le PECVD, soit la décomposition du silane par plasma: une chambre de dépôt standard est représentée à la figure 1.3. Notre  $\mu\text{-Si:H}$  est en fait un "dérivé" du dépôt de l'a-Si:H pour la fabrication des cellules solaires, "dérivé" qui actuellement tient une place grandissante. Cet intérêt est dû aux très bons résultats qu'il produit lorsqu'il est incorporé dans les cellules solaires, soit complètement microcristalline [Meier96] (7.7% d'efficacité stable) soit mixtes microcristalline-

amorphe, "micromorph" (12% d'efficacité stable [Meier98], pour le concept "micromorph" voir [Meier94]).

En fait, nous utilisons la technique PECVD à très haute fréquence (Very High Frequency Glow Discharge, VHF-GD) [Curtins87]. L'accroissement de la fréquence de travail de 13.56 MHz (fréquence industrielle standard) à 70 MHz voire 130 MHz permet de se trouver plus facilement dans le domaine des conditions de dépôt du  $\mu\text{-Si:H}$  et d'accroître la rapidité du processus [Finger94].

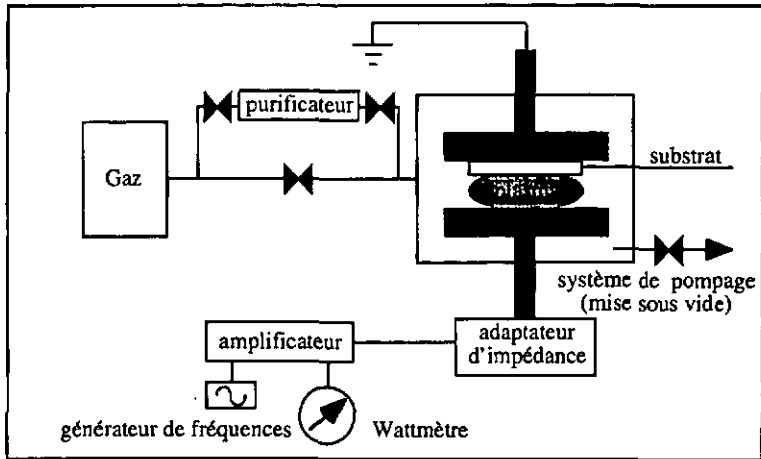


Figure 1.3 Chambre de dépôt VHF-GD. L'usage du purificateur est décrit dans le texte.

Dans notre cas il a été démontré que pour faire la transition des conditions de dépôt de l'a-Si:H aux conditions de dépôt du  $\mu\text{-Si:H}$ , trois paramètres sont particulièrement importants:

1. La fréquence, qui comme nous venons juste de le mentionner, permet de se trouver plus facilement dans un domaine de dépôt microcristallin si elle est augmentée.
2. La concentration de silane  $[\text{SiH}_4]/([\text{SiH}_4]+[\text{H}_2])$  (on parle aussi souvent de dilution, la diminution de la concentration équivaut à l'augmentation de la dilution). La transition de la phase amorphe à la phase microcristalline intervient pour des concentrations inférieures à 10% [Kroll98].
3. La puissance HF (P) qui permet elle aussi la transition de la phase amorphe à la phase cristalline [Torres97] lorsqu'elle est augmentée. La transition peut avoir lieu entre 10 et 50 watts, suivant la concentration de silane utilisée.

Dans d'autres laboratoires, la transition a également été réalisée en appliquant une tension de polarisation sur le substrat [Konuma87] ou en changeant la température de dépôt [Wang90].

Lorsque le dépôt d'un matériau microcristallin est réalisé, la fraction volumique de c-Si a été estimée avec notre technique comme étant supérieure à 90% [Flückiger95]. Une telle fraction volumique a aussi été mesurée par Luysberg [Luysberg97], mais Grebner [Grebner93] et Finger [Finger96] montrent que cette valeur peut varier suivant les conditions de dépôt.

Pour étudier les caractéristiques physiques du  $\mu\text{-Si:H}$ , des couches minces (entre 1 et 2  $\mu\text{m}$ ) sont déposées sur un substrat en verre (Schott, AF45) à une température effective d'environ 220°C. Les diverses configurations de contacts pour les mesures électriques seront exposées lors de la description de ces mesures.

### 1.2.2 Résultats obtenus jusqu'ici

Le but du dépôt de silicium  $\mu\text{-Si:H}$  dans notre laboratoire est d'obtenir des cellules solaires de bonne qualité; pour y parvenir, trois problèmes ont dû être résolus, inhérents au  $\mu\text{-Si:H}$ :

1. Il faut pouvoir obtenir des couches intrinsèques (couche  $\langle i \rangle$ ), soit des couches dont le niveau de Fermi se situe au milieu de la bande d'énergie interdite.
2. Il faut pouvoir obtenir des couches de bonne qualité, c'est à dire des couches avec peu de défauts. Les défauts diminuent la collection en agissant comme centres de recombinaison pour les porteurs libres (voir § 1.3).
3. Il faut pouvoir déposer les couches et les cellules solaires rapidement, pour des questions évidentes de coût.

Le problème de l'obtention d'une couche intrinsèque a été longtemps un problème majeur, le  $\mu\text{-Si:H}$  étant par nature de type légèrement  $\langle n \rangle$  car l'oxygène se trouvant dans les gaz de dépôt se trouve incorporé dans le matériau [Torres96]. Dans un premier temps, la solution adoptée par tous a été le micro-dopage, c'est à dire la compensation du type  $\langle n \rangle$  "naturel" par un dopage très fin de type  $\langle p \rangle$ . Le micro-dopage pour le  $\mu\text{-Si:H}$  d'un type  $\langle n \rangle$  à un type  $\langle p \rangle$ , avec entre deux une zone où le matériau est intrinsèque est possible [Spear83, Wang90, Flückiger95.2], mais très difficile à réaliser, les concentrations de gaz dopant entrant en jeu étant minimales (de l'ordre du ppm). L'usage d'un purificateur sur la ligne de gaz parvenant à la chambre de dépôt (voir figure 1.3), introduit par notre groupe [Torres96], a résolu ce problème en diminuant de façon drastique (de  $2 \times 10^{20}$  à  $2 \times 10^{18}$  atomes/cm<sup>3</sup>) la quantité d'oxygène contenu dans les couches déposées.

Le dépôt du  $\mu\text{-Si:H}$  par décomposition de silane additionné d'hydrogène a résolu une partie du problème des défauts situés dans la bande interdite, en "passivant" les liaisons pendantes du  $\mu\text{-Si}$  avec de l'hydrogène (les liaisons Si brisées chargées deviennent des liaisons Si-H neutres pour le transport électronique). L'efficacité de l'hydrogénation est très grande, particulièrement avec le VHF-GD: une explication de ce phénomène est l'hypothèse de l'augmentation du flux atomique d'hydrogène à la surface lors du dépôt [Keppner95, Heintze96]. Un contenu d'hydrogène d'environ 6% suffit, dans notre  $\mu\text{-Si:H}$ , à rendre les

défauts aux joints de grains passifs, de telle sorte qu'il subsiste une densité de défauts d'environ  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  [Beck96], de l'ordre de celle mesurée pour l'a-Si:H. En comparaison, des valeurs supérieures à  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  sont trouvées habituellement dans le cas du  $\mu\text{-Si:H}$  déposé à plus basse fréquence [Willeke82, Lecomber83] et pour le polycristallin<sup>1</sup> [Jackson83]. D'autre part, l'utilisation du purificateur a elle aussi diminué le nombre de défauts en éliminant une bonne partie des impuretés dans les gaz de dépôt, impuretés qui, lorsqu'elles sont incorporées dans la couche, donnent également lieu à des défauts dans la bande interdite.

Le problème de la rapidité du dépôt du  $\mu\text{-Si:H}$  provient d'une part du faible taux de dépôt, de l'ordre de 1 à 2 Å/s, mais également de la nécessité d'une couche intrinsèque plus épaisse (3 à 5  $\mu\text{m}$ ) que dans le cas de l'a-Si:H (de l'ordre de 0.3 à 0.5  $\mu\text{m}$ , avec un taux de dépôt de l'ordre de 10 Å/s). En effet nous verrons plus loin que l'absorption du  $\mu\text{-Si:H}$  dans le domaine visible est inférieure à celle de l'a-Si:H, imposant pour la cellule solaire une couche absorbante plus épaisse. Ce problème de rapidité a été résolu en partie pour le VHF-GD, en utilisant une dilution argon [Keppner97] ou en jouant sur les paramètres de dépôt, notamment en augmentant la puissance P et en diminuant la dilution [Torres97]. Cette dernière méthode a produit une cellule avec un rendement stable de 5.2%, à un taux de dépôt de 10.9 Å/s.

### 1.2.3 Les avantages du $\mu\text{-Si:H}$

De façon générale, le silicium microcristallin étant déposé de la même manière que le silicium amorphe, il bénéficie des mêmes avantages que celui-ci. On peut produire des cellules amorphes et microcristallines facilement, à faible coût, sur de grandes surfaces et sur plusieurs types de substrats comme le verre ou l'aluminium. L'absorption optique (absorption de lumière) dans le visible des deux types de matériaux étant plus élevée que le c-Si, des épaisseurs inférieures à 5  $\mu\text{m}$  sont suffisantes pour obtenir de bonnes cellules solaires, même si la présence de défauts dans la bande interdite (liaisons pendantes) limite leur rendement et nécessite une structure p-i-n comme nous l'avons déjà mentionné.

Si l'absorption du  $\mu\text{-Si:H}$  est inférieure à celle de l'a-Si:H pour les énergies supérieures à 1.8 eV (ce qui nécessite une épaisseur de cellule plus importante pour absorber la même quantité de lumière), comparée à l'absorption dans le c-Si elle est par contre 2 à 4 fois plus élevée pour tout le spectre visible. De plus, dans l'infrarouge (entre 1.1 eV et 1.7 eV) elle est également supérieure à celle de l'a-Si:H: en combinant l'a-Si:H et le  $\mu\text{-Si:H}$  on obtient des cellules tandems "micromorph" (à nouveau pour le concept "micromorph" voir [Meier94]) qui combinent l'avantage de l'absorption élevée dans le visible de l'a-Si:H et l'absorption élevée dans l'infrarouge du  $\mu\text{-Si:H}$ .

Par rapport au silicium amorphe, le silicium microcristallin possède l'avantage supplémentaire de ne pas dégrader lors de l'exposition à la lumière. La dégradation induite par la lumière ou effet Staebler-Wronski [Staebler77] est la lente dégradation des caractéristiques électroniques du matériau lors de son exposition prolongée à la lumière. Nous développerons plus en détail ce problème au cours de ce travail, mais ceci est naturellement un atout pour l'utilisation du  $\mu\text{-Si:H}$  par rapport à l'a-Si:H.

<sup>1</sup> polycristallin: ne fait pas référence ici à la taille des grains, mais plutôt à la méthode de dépôt: décomposition thermique du silane à haute température. Le silicium polycristallin ne contient pratiquement pas d'hydrogène, contrairement au  $\mu\text{-Si:H}$ . Notons que cette définition peut changer selon les auteurs.

Malgré ces avantages et malgré son incorporation réussie dans les cellules solaires, aucune étude systématique des propriétés électroniques de ce matériau n'existe à notre connaissance. Nous allons donc évaluer les paramètres du transport électronique du silicium microcristallin et nous allons démontrer que ceux-ci ont des valeurs en général légèrement supérieures à celles de l'a-Si:H. Nous verrons que les mêmes techniques de mesure sont applicables pour les deux types de matériaux et que le modèle du transport électronique développé pour l'a-Si:H permet de comprendre certaines tendances observées dans le cas du  $\mu\text{-Si:H}$ . Nous allons donc dans le paragraphe suivant non seulement récapituler la représentation des semiconducteurs par le modèle des bandes d'énergie, mais également résumer le modèle du transport développé pour l'a-Si:H.

### 1.3 Représentation des semiconducteurs par le modèle des bandes d'énergie

Dans ce paragraphe nous allons rappeler les notions élémentaires de la représentation des semiconducteurs par le modèle des bandes d'énergie et présenter un résumé du modèle du transport développé pour l'a-Si:H (recombinaison par les liaisons pendantes avec trois états de charge). Ce modèle s'avérera utile pour la compréhension de nos résultats, comme on le verra tout au long de ce travail. Le lecteur familier à ces notions peut aisément passer au paragraphe suivant, mais il gardera en mémoire le fait que nous n'avons pour l'instant pas d'image claire du schéma de bande du  $\mu\text{-Si:H}$ . Les hypothèses d'un seuil de mobilité et de la présence des liaisons Si tordues ou brisées restent toutefois valables.

#### 1.3.1 Les semiconducteurs cristallins

Les semiconducteurs, dont font partie le silicium microcristallin et le silicium amorphe, ont des propriétés électriques intermédiaires entre celles des métaux et celles des isolants. A haute température ils conduisent comme des métaux, à basse température ils se comportent comme des isolants. Ce caractère dual est explicable dans le cadre du modèle quantique en introduisant la notion de structure de bande (voir par exemple [Cohen-Tannoudji86]). La physique quantique nous enseigne qu'un électron peut être représenté par une fonction d'onde plane de vecteur d'onde  $\vec{k}$  (plus précisément par un paquet d'ondes, soit une somme d'ondes planes). Lorsque cet électron est dans un solide, constitué d'un réseau périodique d'atomes, il subit un potentiel périodique qui va perturber sa fonction d'onde plane. On peut imaginer cette perturbation comme une diffraction des ondes sur les plans du réseau réciproque du solide, donnant lieu à des interférences constructives ou destructives. La probabilité de présence d'un électron étant donnée par l'intensité de sa fonction d'onde, elle sera nulle (bande d'énergie interdite) ou non (bande d'énergie permise).

Les électrons ne jouent en outre pas le même rôle dans la matière. On peut en distinguer deux types: d'une part les électrons de cœur d'un atome, fortement liés au noyau, peu perturbés lorsque les atomes sont rapprochés pour former un solide. D'autre part, les électrons de valence, d'énergie plus élevée (électrons périphériques). Les fonctions d'ondes et les niveaux d'énergie de ces derniers sont fortement modifiés lorsque l'on forme un solide, et

ce sont eux qui vont participer au transport électrique. En conséquence, il est d'usage de se limiter, dans la description des bandes d'énergie permises, à la bande d'énergie dans laquelle peuvent se situer ces électrons, encore liés à l'atome; cette bande d'énergie s'appelle bande de valence ( $B_v$ ). La bande d'énergie permise située juste au-dessus de la bande de valence, correspondant à un état probable pour un électron libre (non lié à l'atome) s'appelle bande de conduction ( $B_c$ ) (voir figure 1.4). L'énergie nécessaire pour qu'un électron passe de  $B_v$  à  $B_c$  est appelée bande interdite ("gap" en anglais:  $E_{gap}$ ).

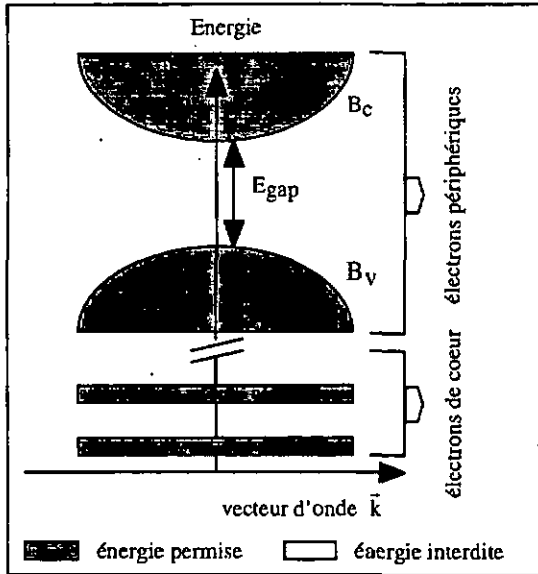


Figure 1.4 Représentation schématique des bandes d'énergie d'un matériau cristallin.

Sachant maintenant quelles sont les énergies permises pour un électron dans un solide, il faut encore introduire la notion d'occupation de ces bandes, c'est-à-dire quelle est la densité d'électrons effectivement présents dans chacune des bandes d'énergie. L'état fondamental d'un système d'électrons correspond au zéro absolu; à cette température, tous les niveaux d'énergie inférieure à l'énergie de Fermi  $E_f$  sont remplis par des électrons tandis que tous les niveaux d'énergie supérieure sont vides. Lorsque la température augmente, quelques électrons sont excités de façon thermique et vont peupler des niveaux d'énergie supérieure à  $E_f$ , laissant quelques niveaux d'énergie inférieure à  $E_f$  vides. La fonction de distribution correspondante est la fonction de Fermi-Dirac (voir par exemple [Ashcroft(87)]), représentant la probabilité d'occupation électronique, où  $E_f$ , l'énergie de Fermi, est définie comme l'énergie pour laquelle la probabilité d'occupation est de 0.5. La distribution des porteurs dans un semiconducteur est donc donnée par le "produit" fonction d'occupation x bandes d'énergie permise, comme décrit dans la figure 1.5.

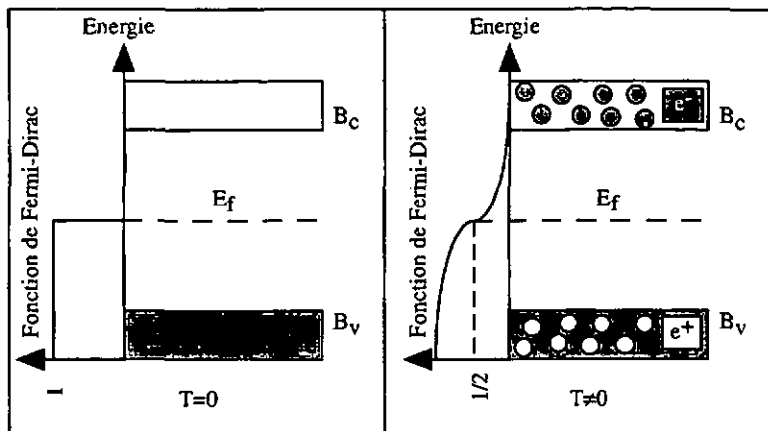


Figure 1.5 Comment la fonction de distribution de Fermi fait monter quelques électrons de la bande de valence à la bande de conduction quand la température ( $T$ ) est différente de zéro. En passant dans la bande de conduction les électrons ( $e^-$ ) laissent une charge équivalente de trous ( $e^+$ ) dans la bande de valence.

Les électrons dans la bande de conduction et les trous dans la bande de valence sont des porteurs libres, qui donnent lieu à la conduction électrique. A température nulle ou très basse un semiconducteur ne conduit donc pas, tandis que si l'énergie thermique (ou tout autre apport d'énergie, voir plus loin) est suffisante pour que plusieurs électrons franchissent l'énergie de "gap" il devient un conducteur comme les métaux.

A l'équilibre thermique, sans illumination, la densité d'électrons libres vaut

$$n_f = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{kT}\right) \quad (1.1)$$

et la densité de trous libres vaut

$$p_f = N_v \exp\left(-\frac{E_F - E_v}{kT}\right) \quad (1.2)$$

avec  $N_c$ ,  $N_v$  les densités de porteurs libres aux bords des bandes de conduction et de valence respectivement,  $E_c$  l'énergie du fond de la bande de conduction et  $E_v$  l'énergie du sommet de la bande de valence,  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température.

Sous illumination, le niveau de Fermi se divise en deux quasi-niveaux de Fermi,  $E_{Fn}$  et  $E_{Fp}$ :

$$n_f = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_{Fn}}{kT}\right) \quad (1.3)$$

$$p_f = N_v \exp\left(-\frac{E_{Fp} - E_v}{kT}\right) \quad (1.4)$$

Ces quasi-niveaux de Fermi sont introduits pour décrire la densité des porteurs libres sous illumination (voir par exemple [Sze83]) de façon analogue au cas de l'équilibre thermique.

Les semiconducteurs rencontrés dans la nature ne sont pas parfaits, ils contiennent un grand nombre de défauts. Ces défauts introduisent des niveaux d'énergie possible, discrets ou continus, dans la bande interdite du semiconducteur. Pour contrôler les propriétés électroniques, il est intéressant d'incorporer volontairement (dopage) des atomes qui agissent comme donneurs ou accepteurs d'électrons. Dans le cas d'une incorporation de donneurs on parle d'un dopage type <n>, qui introduit des états d'énergie proche de la bande de conduction; le niveau de Fermi est déplacé en direction d' $E_c$ . Dans le cas d'une incorporation d'accepteurs, on parle d'un dopage de type <p> et le niveau de Fermi est déplacé en direction d' $E_v$ . Pour un matériau intrinsèque (non dopé intentionnellement) le niveau de Fermi se situe vers le milieu de la bande d'énergie interdite. Si le semiconducteur a autant de donneurs que d'accepteurs, on parle alors d'un semiconducteur "mid-gap" (niveau de Fermi au milieu du "gap").

### 1.3.2 L'a-Si:H

Le silicium amorphe hydrogéné, contrairement aux cristaux, est un matériau désordonné. Il ne peut être décrit par un ordre à longue portée, mais seulement par un ordre local. De plus, ses liaisons silicium-hydrogène peuvent être tordues ou brisées; ces dernières donnent lieu à des défauts profonds dans la bande interdite, appelés liaisons pendantes (Dangling Bonds) et pouvant prendre trois états de charges, neutre ( $D^0$ , liaison occupée par un électron), une fois chargée négativement ( $D^-$ , liaison occupée par deux électrons) ou une fois chargée positivement ( $D^+$ , liaison non occupée). Les liaisons silicium-hydrogène tordues (déviations dans la longueur de la liaison ou dans l'angle de liaison) donnent lieu à des queues de bandes, soit des états d'énergie possible situés au-dessous de la bande de conduction pour les électrons et au-dessus de la bande de valence pour les trous (figure 1.6). Ces queues de bandes sont dissymétriques, celle de la bande de valence étant plus importante. Anderson [Anderson58], en introduisant des variations aléatoires du potentiel atomique dans un réseau périodique, a démontré qu'il existe des états délocalisés (porteurs libres) et des états localisés. Cela a permis de développer l'idée du modèle standard pour les semiconducteurs amorphes [Mott79] en introduisant le concept de seuil de mobilité à une énergie  $E_c$  pour la bande de conduction et  $E_v$  pour la bande de valence. Donc même si contrairement aux semiconducteurs cristallins le silicium amorphe ne possède pas de bande d'énergie interdite à proprement parler (pas d'énergie où il n'existe pas d'état possible), la situation est très similaire, comme on le voit à la figure 1.6.

Nous avons vu dans le modèle de bandes d'énergie, l'apparition d'une paire électron-trou, tous deux libres; cette apparition est désignée sous le nom de génération (G). Le processus inverse, soit la disparition d'une paire électron-trou est nommée recombinaison (R). Dans le cas de l'a-Si:H, les centres de recombinaison sont les défauts profonds situés dans la bande interdite, les liaisons pendantes. Deux chemins de recombinaison sont possibles: un  $D^0$  capture un électron, devient un  $D^-$  qui à son tour capture un trou, ou un  $D^0$  capture un trou, devient un  $D^+$  qui capture un électron (voir figure 1.7). Les fonctions d'occupation des liaisons pendantes,  $f^0$ ,  $f^-$  et  $f^+$  donnent le taux d'occupation de ces liaisons ( $f^0$  pour les liaisons avec une charge négative,  $f^-$  pour les liaisons avec deux charges négatives et  $f^+$  pour les liaisons avec une charge positive).

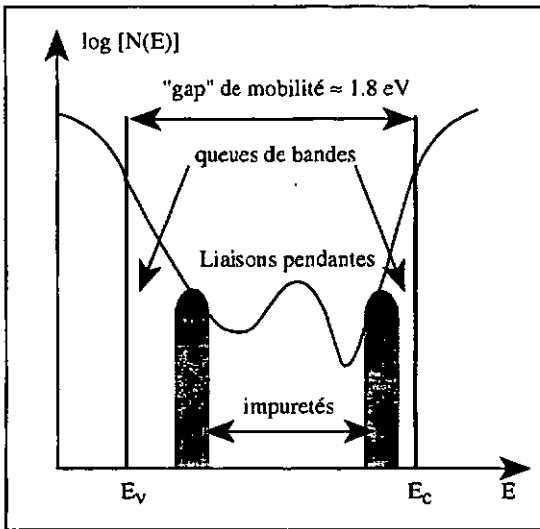


Figure 1.6 Densité des états  $N(E)$  de l'o-Si:H en fonction de leur énergie  $E$ . Des défauts possibles introduits par des impuretés ont été représentés à titre d'exemple.

Dans le cas du silicium amorphe à l'équilibre thermique, sans illumination, Vaillant [Vaillant86] a montré que les fonctions d'occupation dépendent de la température, de la position du niveau de Fermi et de la position des liaisons pendantes dans la bande interdite.

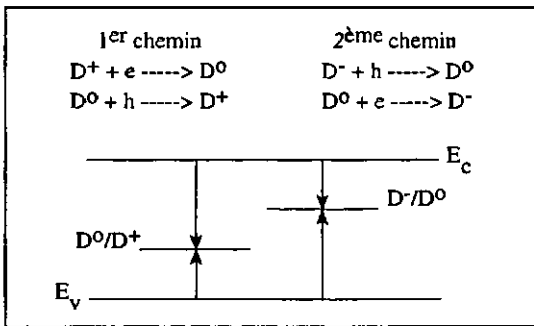


Figure 1.7 Transition des porteurs libres vers les liaisons pendantes (centres de recombinaison). Pour simplifier les niveaux d'énergie ont été pris discrets. L'énergie de l'état  $D^-$  est légèrement plus élevée (de l'ordre de 0.2 eV [Lang82]) que celles des états  $D^0$  et  $D^+$ , phénomène dû à la répulsion coulombienne entre les électrons.

Dans le cas du silicium amorphe sous illumination, à l'équilibre stationnaire, les quasi-niveaux de Fermi sont assimilables aux niveaux de démarcation introduits par Taylor

[Taylor72] qui séparent les états dans le "gap" agissant comme centres de capture (en équilibre thermique avec les bandes de conduction) des états agissant comme centres de recombinaison (voir figure 1.8). Dans le cas où la majorité des liaisons pendantes est comprise entre les quasi-niveaux de Fermi, et en négligeant la recombinaison dans les queues de bandes, il a été démontré ([Vaillant86], [Hubin94]) qu'un modèle de recombinaison monomoléculaire par les liaisons pendantes est valide. Dans le cas stationnaire sous illumination la génération des paires électron-trou est principalement due à la photogénération et celle-ci est équivalente à la recombinaison ( $G=R$ ). On définit alors les temps de recombinaison (définition générale, valable quel que soit le processus de recombinaison) comme

$$\tau_n^R = \frac{n_f}{G} \quad (1.5)$$

$$\tau_p^R = \frac{p_f}{G} \quad (1.6)$$

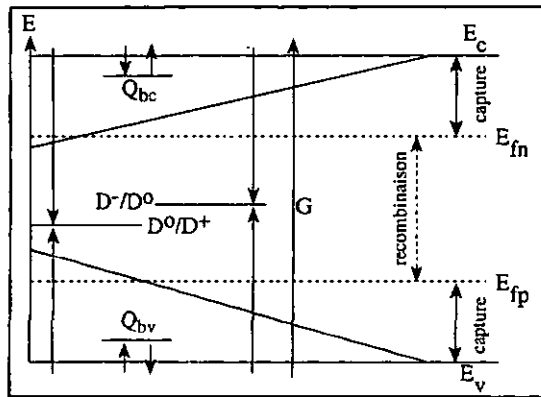


Figure 1.8 *Modèle de la recombinaison dans le silicium amorphe sous illumination. La photogénération (G) est le mécanisme dominant de la création de paires électron-trou libres. Les quasi-niveaux de Fermi ( $E_{Fn}$ ,  $E_{Fp}$ ) séparent les niveaux énergétiques de la bande interdite agissant comme centres de capture de ceux agissant comme centres de recombinaison. La recombinaison par le fond des queues de bandes est négligée, de même que l'émission thermique depuis les liaisons pendantes. Les centres de captures ( $Q_{bv}$ ,  $Q_{bc}$ ) sont en équilibre thermique avec les bandes de conduction. Pour simplifier, les états dans les queues de bandes de même que les liaisons pendantes ont été supposés discrets.*

Les porteurs libres ne recombinant que par les liaisons pendantes, les temps de recombinaison valent (dans le cas particulier de la recombinaison par les liaisons pendantes ayant trois états de charge)

$$\tau_n^R = \frac{1}{v_{th} N_{db} \sigma_n^0 f^0 + v_{th} N_{db} \sigma_n^+ f^+} \quad (1.7)$$

$$\tau_p^R = \frac{1}{v_{th} N_{db} \sigma_p^0 f^0 + v_{th} N_{db} \sigma_p^- f^-} \quad (1.8)$$

avec  $\sigma_{n,p}^\pm$  les sections efficaces de capture des liaisons pendantes chargées pour les électrons, respectivement les trous,  $\sigma_{n,p}^0$  les sections efficaces de capture des liaisons pendantes neutres pour les électrons, respectivement les trous,  $N_{db}$  la densité des liaisons pendantes et  $v_{th}$  la vitesse thermique. Les charges des liaisons pendantes sont dans ce cas gouvernées exclusivement par la recombinaison cinétique des électrons et des trous et les fonctions d'occupation des liaisons pendantes valent

$$f^+ = \frac{(p_f/n_f)(\sigma_p^0/\sigma_n^+)}{(p_f/n_f)(\sigma_p^0/\sigma_n^+) + 1 + (n_f/p_f)(\sigma_n^0/\sigma_p^-)} \quad (1.9)$$

$$f^- = \frac{(n_f/p_f)(\sigma_n^0/\sigma_p^-)}{(p_f/n_f)(\sigma_p^0/\sigma_n^+) + 1 + (n_f/p_f)(\sigma_n^0/\sigma_p^-)} \quad (1.10)$$

$$f^0 = \frac{1}{(p_f/n_f)(\sigma_p^0/\sigma_n^+) + 1 + (n_f/p_f)(\sigma_n^0/\sigma_p^-)} \quad (1.11)$$

On voit à la figure 1.9 que dans le cas où  $n_f/p_f$  est plus grand que 1 (cas d'un échantillon de type <n>), il y a prédominance de liaisons pendantes chargées négativement, et la recombinaison passe par le deuxième chemin défini à la figure 1.7. Dans le cas où  $n_f/p_f$  est plus petit que 1 (cas d'un échantillon de type <p>) le premier chemin de recombinaison domine.

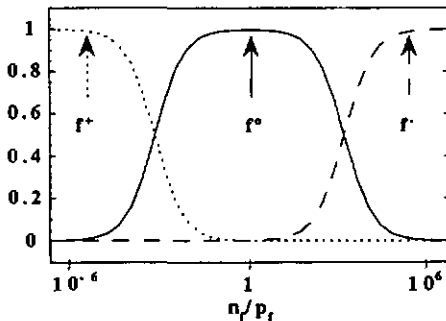


Figure 1.9 Représentation graphique des fonctions d'occupation des liaisons pendantes en fonction du rapport  $n_f/p_f$  dans le cas de l'a-Si:H sous illumination.

Il est essentiel de noter ici que les fonctions d'occupation varient avec le rapport  $n/p$ , et que cette variation va déterminer le chemin de recombinaison en fonction de la position des quasi-niveaux de Fermi. De même il faut noter que les fonctions d'occupation diffèrent suivant que l'on se trouve sous des conditions avec ou sans illumination. Pour une description plus détaillée des comportements de ces liaisons pendantes dans l'a-Si:H, se référer à la thèse de Hubin [Hubin94].

### 1.3.3 Le $\mu\text{-Si:H}$

Le silicium microcristallin est composé, comme nous l'avons vu, de cristallites et de joints de grains, que l'on peut assimiler à une partie amorphe de par la discontinuité du réseau périodique. Comme ses propriétés sont toujours celles d'un semiconducteur, il est clair que le modèle des bandes de conduction et de valence, ainsi que l'hypothèse d'un seuil de mobilité peuvent être conservés; la bande interdite du  $\mu\text{-Si:H}$  a du reste été mesurée de façon optique (voir chapitre 2) autour de 1 eV. Dû à sa constitution (Si et H), on peut aussi s'attendre à la présence de liaisons brisées ou tordues, situées au désordre des joints de grains, mais pour l'instant nous n'avons pas d'image claire du schéma de bande, correspondant à la figure 1.6, pour représenter le  $\mu\text{-Si:H}$ .

## 1.4 Conclusions

Nous nous trouvons donc en présence d'un matériau semiconducteur non homogène, dont la structure varie énormément d'un dépôt à l'autre. Notre technique de dépôt (VHF-GD), associée à l'usage d'un purificateur permet l'obtention de bonnes couches intrinsèques et donne de bons résultats dans la production de cellules. Pour améliorer le rendement de celles-ci en améliorant la qualité du matériau, nous avons étudié le transport électronique dans le  $\mu\text{-Si:H}$ . Nous montrerons que les techniques utilisées pour décrire le transport dans l'a-Si:H sont toujours appropriées pour le  $\mu\text{-Si:H}$  et qu'une partie de nos résultats sont explicables par le modèle de recombinaison développé pour l'a-Si:H. De façon plus précise, ce travail est divisé de la manière suivante:

Après cette introduction, nous nous sommes intéressés à l'absorption optique et à la structure du  $\mu\text{-Si:H}$  (chapitre 2), afin de dégager la composition de nos échantillons et leur densité de défauts profonds, essentiels à la compréhension du transport électronique. Celui-ci est décrit dans le chapitre suivant (chapitre 3) avec la présentation des paramètres essentiels pour la description du transport électronique dans les cellules solaires, les produits mobilité  $\times$  temps de vie ( $\mu\tau$ ). Une attention particulière a été portée à la méthode SSPG (Steady State Photocarrier Grating) développée pour l'a-Si:H. Nous montrerons que cette technique est toujours appropriée pour le  $\mu\text{-Si:H}$  et qu'elle permet d'évaluer le produit  $\mu\tau$  des porteurs libres minoritaires (chapitre 4). Nous aborderons ensuite la question de la stabilité d'un tel matériau en nous penchant sur un problème d'oxydation découvert en cours de travail et sur l'effet de l'exposition à la lumière du  $\mu\text{-Si:H}$  (chapitre 5). Finalement nous essayerons de comparer les différentes mesures afin de former une première "image" des mécanismes du transport électronique dans le  $\mu\text{-Si:H}$  (chapitre 6), qui sont en partie explicables par le modèle

développé pour l'a-Si:H. Nous montrerons que le paramètre destiné à relier la qualité du matériau (à partir des mesures effectuées sur les couches) aux résultats obtenus dans les cellules solaires dans le cas de l'a-Si:H, semble également prédire le lien existant entre la qualité de la couche et la qualité de la cellule dans le cas du  $\mu$ -Si:H. Une conclusion (chapitre 7) énumérera les principaux résultats obtenus et tiendra lieu de résumé pour ce travail.

Pour chaque chapitre nous allons décrire d'une part les observations générales que nous avons faites pour le  $\mu$ -Si:H et d'autre part les résultats obtenus sur trois séries d'échantillons: une série d'échantillons dont la dilution de silane dans l'hydrogène a été variée entre chaque couche (série en dilution) et deux séries d'échantillons dont la puissance de dépôt a été variée entre chaque couche. La première série (série en puissance n° 1) a été déposée à une concentration de 5%, la deuxième série (série en puissance n° 2) à une concentration de 7.5%. Les conditions de dépôt exactes de ces trois séries sont décrites en annexe (annexe 1). La série en dilution permet d'étudier la transition du dépôt de silicium amorphe au dépôt de silicium microcristallin et de comparer les deux matériaux. Les séries en puissance ont été déposées dans le but de varier la structure entre les couches tout en gardant la densité de défauts dans la bande interdite constante. On espère ainsi relier le transport directement à la structure, en s'affranchissant des effets des défauts sur le temps de vie des porteurs et sur la position du niveau de Fermi. Les résultats obtenus sur une troisième série en puissance (série en puissance n° 3, voir également l'annexe 1 pour les conditions de dépôt) déposée également à 5% mais dans un autre réacteur seront parfois mentionnés pour illustrer la difficulté de comparer les séries entre elles.

## Chapitre 2

# ABSORPTION OPTIQUE ET STRUCTURE DU $\mu\text{c-Si:H}$

---

*"Dis ce qui est dessous, parle..."  
André Breton (1886-1966)*

### 2.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons tout d'abord nous intéresser à l'absorption optique du  $\mu\text{c-Si:H}$ . Les mesures d'absorption optique sont bien sûr fondamentales pour les cellules solaires, puisque c'est l'absorption d'un photon et la génération d'une paire électron-trou, séparée par le champ électrique de la jonction p-i-n, qui donne lieu au courant électrique. Pour le  $\mu\text{c-Si:H}$  déposé par VHF-GD particulièrement, cette absorption optique est d'une importance capitale. Deux à quatre fois plus élevée que dans le c-Si pour tout le spectre solaire, elle permet de réduire d'autant l'épaisseur de la couche absorbante de la cellule, faisant du  $\mu\text{c-Si:H}$  un candidat sérieux pour les cellules solaires en couches minces. L'absorption optique est également très importante pour l'étude du matériau, car elle reflète les bandes d'énergie de celui-ci: un photon d'énergie  $E$  absorbé induit des transitions électroniques entre les différents états et peut être considéré comme la "signature" de l'état de départ (occupé) et de l'état d'arrivée (vide) de la transition (voir figure 2.1). Pour chaque photon absorbé, un transfert d'énergie ( $E$ ) du faisceau lumineux incident vers le milieu traversé est réalisé. Le coefficient d'absorption  $\alpha(E)$  est défini par l'équation suivante (voir par exemple [Hecht87]):

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha(E)x} \quad (2.1)$$

avec  $I(x)$  l'intensité lumineuse traversant le matériau dans la direction  $x$  et  $I_0$  l'intensité lumineuse incidente.

L'absorption optique permet donc d'étudier le matériau dans le modèle des bandes d'énergie. Les techniques de mesures utilisées ici ont été traitées en détail par Beck [Beck97] et Vaněček [Vaněček98], en particulier pour le  $\mu\text{c-Si:H}$ . Nous allons donc les décrire de manière succincte et reprendre les évaluations de l'absorption pour notre série en dilution et nos deux séries en puissance (séries définies au chapitre 1). Nous présenterons également l'évaluation de Beck pour la composition de nos échantillons et nous verrons que le spectre d'absorption du  $\mu\text{c-Si:H}$  est très différent de celui de l'a-Si:H, permettant de distinguer entre un échantillon amorphe et un échantillon microcristallin. Nous utiliserons finalement les évaluations faites par Beck et Vaněček de la densité de défauts situés dans le "gap". On peut estimer cette densité en observant l'absorption pour des énergies inférieures à  $E_{\text{gap}}$  (inférieures à 1 eV). La

connaissance de la densité de ces défauts est fondamentale pour comprendre les mécanismes du transport puisque ce sont eux qui diminuent le temps de vie des porteurs libres par recombinaison et/ou capture.

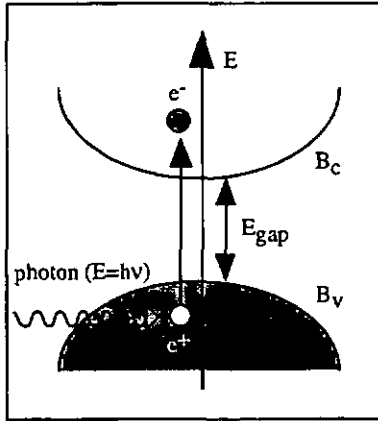


Figure 2.1 Absorption d'un photon, génération d'une paire électron-trou et propulsion de l'électron dans la bande de conduction.

La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à la structure du  $\mu\text{-Si:H}$  qui joue elle aussi un rôle important dans l'interprétation des mesures du transport électronique. La première constatation pour le  $\mu\text{-Si:H}$  est la présence, nous l'avons déjà mentionné dans l'introduction, de cristallites dans le matériau, soit de "morceaux" de cristaux avec des orientations et des plans cristallographiques bien définis. Il s'agit donc ici d'étudier le matériau avec une méthode développée pour l'étude de la structure des cristaux. Nous avons utilisé la diffraction des Rayons-X qui est la méthode expérimentale la plus répandue pour la détermination de la structure d'un solide. Les résultats obtenus grâce à cette méthode seront complétés par des mesures d'absorption dans l'infrarouge, qui donnent des indications sur les liaisons silicium-hydrogène existant à la surface des cristallites et par de l'imagerie de surface, qui permet de "voir" les structures à la surface des échantillons.

Ce chapitre a pour but principal de dégager la composition (échantillon plutôt amorphe ou plutôt microcristallin), les densités de défauts profonds et les structures de la série en dilution et de la série en puissance n° 1. Pour la série en puissance n° 2, ces aspects ont déjà été traités: nous en présenterons un bref résumé, pour que le lecteur puisse par la suite faire le lien entre les résultats de ce chapitre et les mesures du transport électronique pour les trois séries.

## 2.2 Les techniques de mesure de l'absorption optique

Il s'agit ici d'une très brève description des techniques que nous avons utilisées pour mesurer l'absorption optique et les coefficients de réflexion-transmission; pour les détails le lecteur se référera aux articles cités.

### 2.2.1 Mesure de la transmission et de la réflexion (T&R)

Les mesures de transmission et réflexion ont été effectuées en fonction de la longueur d'onde avec un spectromètre commercial ( $\lambda$  900 de Perkin Elmer), dans le domaine UV/visible (1.8 à 2.2 eV). En utilisant une sphère d'intégration (sphère d'Ulbricht), on peut discerner les parties spéculaires et diffuses de la transmission et de la réflexion. Pour une couche déposée sur un substrat, Swanopoeel [Swanopoeel83] montre que l'on peut extraire l'absorption de la mesure de la transmission ( $T(\lambda)$ ) dans les régions sans frange d'interférence et de forte absorption si l'on connaît les coefficients de réflexion aux interfaces.

### 2.2.2 Spectroscopie à déflexion thermique (PDS)

Le principe de la mesure de la spectroscopie à déflexion thermique (Photothermal Deflection Spectroscopy PDS, [Jackson82]) est basé sur le fait qu'un matériau absorbant de la lumière subit un échauffement plus ou moins important: en se "désexcitant", les électrons transmettent une partie de leur énergie (partie non radiative) au réseau, augmentant l'énergie thermique de l'échantillon. Cette énergie thermique dépend du coefficient d'absorption, lui-même fonction de la longueur d'onde.

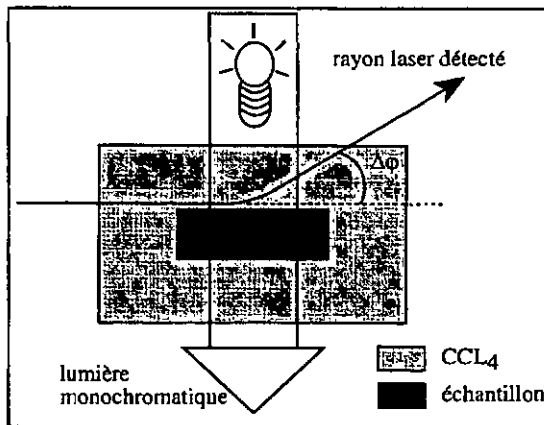


Figure 2.2 Représentation schématique de la mesure PDS.  $\Delta\phi$  est l'angle détecté.

L'échantillon à mesurer est placé dans un liquide dont l'indice de réfraction varie énormément avec la température ( $\text{CCl}_4$ ). Un faisceau lumineux monochromatique de longueur

d'onde variable est utilisé pour stimuler l'absorption et un rayon laser rasant l'interface couche/liquide, plus ou moins dévié selon la température, sert à mesurer la variation locale proche de la surface de cette dernière (voir figure 2.2). Il est alors possible de relier l'angle de déviation  $\Delta\phi$  pour chaque longueur d'onde à l'absorption.

Notons que l'absorption mesurée par PDS est très sensible aux états de surface [Favre87]. Elle est de plus limitée aux environs de  $\alpha = 1 \text{ cm}^{-1}$  (pour des échantillons de  $2 \mu\text{m}$  d'épaisseur environ) par l'absorption résiduelle du verre [Amato91].

### 2.2.3 Méthode du photocourant constant (CPM)

Comme son nom l'indique, la méthode du photocourant constant (Constant Photocurrent Method CPM [Vaněček81]) consiste à mesurer le photocourant  $I_{\text{photo}}$ , gardé constant en variant le flux incident de photons, dans un échantillon. Comme

$$I_{\text{photo}} \propto \phi(1 - e^{-\alpha d}) \quad (2.2)$$

avec  $\phi$  le flux de photon et  $d$  l'épaisseur de la couche, alors si  $\alpha d \ll 1$

$$\alpha(E) \propto \frac{1}{\phi(E)} \quad (2.3)$$

CPM est donc une mesure de l'absorption relative et il faut utiliser par exemple T&R pour la calibrer. CPM mesure les absorptions contribuant à augmenter le courant (porteurs majoritaires libres), cette méthode est donc peu sensible aux transitions entre les états localisés, contrairement à PDS qui mesure toutes les transitions. CPM est également beaucoup moins sensible que PDS aux états de surface (voir [Mettler94] et les références qui y sont citées) puisque les défauts de surface réduisent le temps de vie des porteurs libres à cet endroit. Elle n'est par contre pas limitée aux environs de  $\alpha = 1 \text{ cm}^{-1}$ , contrairement à la mesure PDS.

## 2.3 Mesure de l'absorption optique du $\mu\text{c-Si:H}$

### 2.3.1 Absorption optique du $\mu\text{c-Si:H}$ : cas général

L'absorption optique du  $\mu\text{c-Si:H}$  diffère de l'absorption du c-Si et de l'a-Si:H, comme on peut le voir à la figure 2.3. Le spectre d'absorption du  $\mu\text{c-Si:H}$  suit la forme de l'absorption du c-Si, mais il est décalé vers des absorptions plus élevées et vers des énergies plus basses. Les raisons d'un tel comportement ont été étudiées en détail par Beck [Beck97 et les références qui y sont citées], mais on peut résumer brièvement de la manière suivante:

1. Le  $\mu\text{c-Si:H}$  est toujours composé d'un "mélange" de c-Si et d'a-Si:H, même si ce dernier est localisé aux joints de grains. Comme l'absorption de l'a-Si:H est supérieure à celle du c-Si dans la région de la lumière visible ( $= 2 \text{ eV}$ ), la phase

amorphe résiduelle dans le  $\mu\text{-Si:H}$  peut expliquer en partie l'absorption plus élevée de celui-ci par rapport au c-Si pour ces énergies.

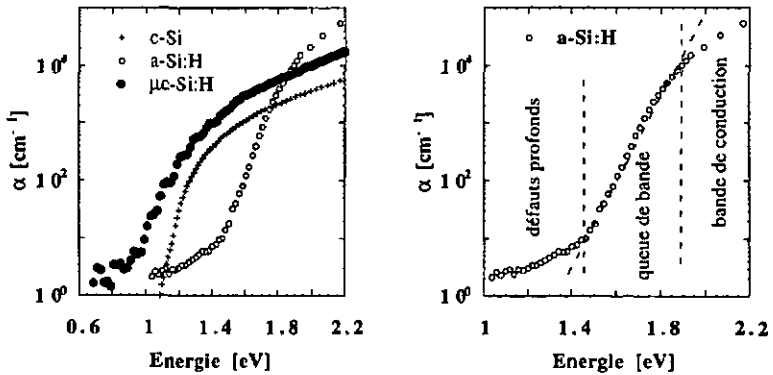


Figure 2.3 A gauche, absorption optique typique du  $\mu\text{-Si:H}$  (absorption apparente) en comparaison avec l'absorption typique de l'a-Si:H et du c-Si [Green95] (mesures CPM). Le c-Si montre une absorption parabolique typique d'un semiconducteur à bande indirecte. A droite, absorption typique de l'a-Si:H avec les trois domaines correspondant à l'absorption par la bande de conduction, par la queue de bande et par les défauts profonds. Résultats selon Beck [Beck96].

2. Dans le silicium microcristallin, il y a des phénomènes de diffusion de la lumière ("scattering"). La rugosité de la surface (voir plus loin les mesures de surface) et la variation locale de l'indice de réfraction dans le volume (due aux joints de grains, au vide, etc.), induisent des perturbations dans la phase de l'onde lumineuse incidente. La diffusion augmente le chemin optique effectif des photons, augmentant l'absorption apparente  $\alpha_{\text{app}}$ . La contribution de la diffusion dans l'absorption mesurée ( $\alpha_{\text{app}}$ ) peut être quantifiée par le coefficient de diffusion  $\alpha_{\text{diff}}$ . On a alors la relation  $\alpha_{\text{app}} = \alpha_{\text{diff}} + \alpha_{\text{réelle}}$ , avec  $\alpha_{\text{réelle}}$  l'absorption optique dans le cas où la diffusion optique est inexistante. Pour le  $\mu\text{-Si:H}$  les valeurs de  $\alpha_{\text{diff}}$  à 1 eV peuvent être comprises entre 50 et 2000  $\text{cm}^{-1}$  suivant les conditions de dépôt.

3. L'absorption en fonction de l'énergie suit une forme parabolique ( $\sqrt{\alpha} \propto E$ ), de la même manière que dans le cas du c-Si. Beck montre, pour un échantillon particulier, qu'il est possible d'évaluer le "gap" optique indirect en représentant la dépendance linéaire de  $\sqrt{\alpha}$  en fonction de l'énergie. Ce "gap" est de l'ordre de 1.02 eV. Comparé au gap indirect du c-Si (de l'ordre de 1.08 eV [Braunstein58]), il est décalé d'environ 0.1 eV du côté de l'infrarouge. L'origine de ce décalage est principalement dû à la diffusion optique, mais le stress interne et le confinement quantique pourraient également jouer un rôle dans ce déplacement.

Il faut noter que ce n'est que très récemment qu'une méthode a été mise au point pour évaluer plus précisément la densité de défauts du  $\mu\text{-Si:H}$  en examinant l'absorption apparente et en soustrayant l'absorption due à la diffusion [Vaněček98]. Il est cependant déjà évident sur la figure 2.3 que la densité de défauts de notre  $\mu\text{-Si:H}$  déposé par VHF est très basse par rapport aux valeurs trouvées dans la littérature, comme déjà mentionné dans l'introduction. Cela est dû à la passivation des joints de grains par l'hydrogène contenu dans notre matériau.

### 2.3.2 Absorption optique: série en dilution et série en puissance n° 1

Les absorptions apparentes ( $\alpha_{app}$ , absorption telle que mesurée, sans correction pour les éventuels effets de la diffusion de la lumière) ont tout d'abord été évaluées pour les séries en dilution et en puissance n° 1.

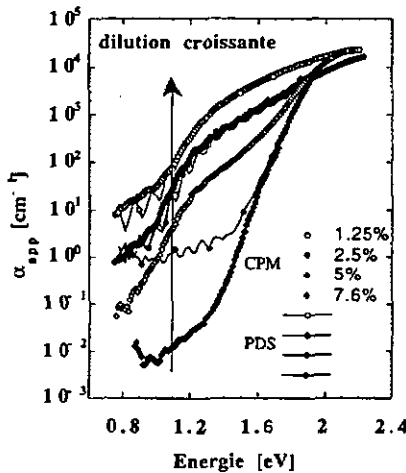


Figure 2.4 Absorption optique apparente ( $\alpha_{app}$ ) de la série en dilution mesurée par PDS et CPM (pour les détails voir texte) selon Beck [Beck97.2]. La superposition des spectres d'absorption mesurés par PDS et CPM d'une part, et évalués à partir de la mesure de la transmission (T&R) d'autre part, non représentée ici pour des raisons de clarté, est réalisée autour de 2.2 eV.

La série en dilution présente des spectres d'absorption qui rendent compte de la transition d'un matériau amorphe à un matériau cristallin (voir figure 2.4). Pour la plus petite dilution (7.6% [ $\text{SiH}_4/(\text{SiH}_4+\text{H}_2)$ ]) le spectre correspond au spectre d'un échantillon amorphe; à 5% sa forme est déjà typique d'un échantillon  $\mu\text{-Si:H}$ . La transition optique de l'a-Si:H au  $\mu\text{-Si:H}$  se fait donc abruptement (en général autour de 7.5%). Avec l'accroissement de la dilution (5% et plus) l'absorption, toujours typiquement microcristalline, augmente, ce qui

signifie que la composition des échantillons continue de varier. Il est donc possible d'avoir des échantillons qui ne sont ni tout à fait amorphes ni tout à fait microcristallins, mais un mélange des deux phases. Une petite fraction cristalline conduit toutefois immédiatement à un spectre d'absorption typique d'un échantillon microcristallin (échantillon à 5%).

L'absorption optique décrit donc bien la transition du dépôt de silicium amorphe au dépôt de silicium microcristallin par la dilution du silane, comme cela a déjà été observé par Kroll [Kroll98]. Les mesures d'absorption optique dans l'infrarouge vont confirmer cette transition progressive (voir ci-dessous).

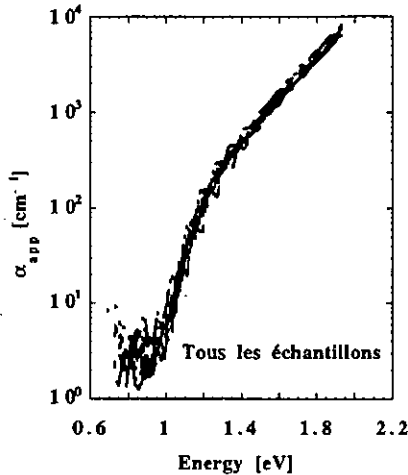


Figure 2.5 Absorption apparente ( $\alpha_{app}$ ) des échantillons de la série en puissance n° 1 selon Beck [Beck97.3], mesurée par PDS et calibrée par T&R. On voit que tous les échantillons sont optiquement similaires.

La série en puissance n° 1 présente elle des spectres d'absorption apparente clairement  $\mu\text{-Si:H}$ , comme on peut le voir à la figure 2.5.

En suivant la méthode de Pierz ([Pierz91] et les références qui y sont citées) pour évaluer la densité de défauts nous estimons celle-ci de la même manière que pour l'a-Si:H, à savoir en évaluant l'absorption (réelle) à l'énergie ( $E^*$ ) pour laquelle on trouve les défauts dans la bande interdite. On peut en déduire la densité de défauts  $N_d$  par l'équation

$$N_d = C \cdot \alpha_{réelle}(E^*) \quad (2.4)$$

Dans le cas du  $\mu\text{-Si:H}$ , un épaulement apparaît dans le spectre d'absorption autour de 0.8 eV (voir figure 2.3), lié à la densité de défauts profonds. On prend donc en général  $E^*=0.8$  eV. C est une valeur déterminée expérimentalement par ESR (Electron Spin Resonance) qui pour l'instant n'a pas été mesurée dans le cas du  $\mu\text{-Si:H}$ . La comparaison des valeurs de l'absorption à 0.8 eV suffit toutefois pour comparer les échantillons entre eux, la valeur de C

n'ayant dans ce cas pas d'importance. Comme pour nos échantillons l'absorption à 0.8 eV est inférieure à  $1 \text{ cm}^{-1}$ , nous devons utiliser la méthode CPM puisque la méthode PDS est limitée à cette valeur (voir la description des techniques de mesures au paragraphe 2.2).

Puissance [W]	$\alpha_{\text{app}} (0.8 \text{ eV}) [\text{cm}^{-1}]$
9	0.15
11	0.15
13	0.15
16	0.80
19	1.00
25	1.00
30	2.00

Table 2.1 Absorption apparente ( $\alpha_{\text{app}}$ ) de la série en puissance n° 1, mesurée par CPM à 0.8 eV, selon Vaněček [Vaněček98.2].

La mesure CPM révèle pour cette série en puissance n° 1 une absorption apparente à 0.8 eV qui augmente de plus d'un facteur 10 entre l'échantillon déposé à 9 watts et l'échantillon déposé à 30 watts (voir table 2.1). Nous pouvons supposer que ce facteur 10 mesuré dans l'absorption apparente est également présent dans l'absorption réelle (et donc indique un facteur de l'ordre de 10 dans la densité de défauts profonds) pour les raisons suivantes [Vaněček98.2]:

1. Les rugosités de surface des échantillons sont toutes similaires (voir plus loin), de telle façon que la diffusion de la lumière par la surface est proportionnellement négligeable et qu'elle n'affecte pas ce facteur 10 existant entre les absorptions de cette série.
2. La diffusion de la lumière dans les échantillons ("bulk scattering") est négligeable: en éliminant l'effet de la surface par un polissage mécanique, Vaněček montre que la diffusion de la lumière à l'intérieur de l'échantillon a un effet négligeable sur l'absorption. Il est donc légitime de considérer qu'il existe pour cette série un facteur d'environ 10 entre les densités de défauts profonds.

Une explication plausible pour cette densité de défauts profonds qui augmente avec la puissance est l'augmentation de l'énergie ionique du plasma de dépôt lorsque la puissance est augmentée. Cette énergie favorise la formation de défauts dans le matériau par un bombardement ionique plus important de la surface [Kroll94].

## 2.4 Les techniques de mesure de la structure du $\mu\text{-Si:H}$

Nous allons présenter ici les techniques de mesures de structure (interne et de surface) que nous avons utilisées. A nouveau, pour les détails le lecteur se référera aux articles cités.

### 2.4.1 L'absorption dans l'infrarouge (IR)

La mesure de l'absorption dans l'infrarouge (IR) donne des informations sur la densité des liaisons interatomiques présentes dans le matériau examiné. C'est pour cette raison que nous l'avons classée dans les mesures de structure, bien qu'il s'agisse d'une mesure d'absorption optique.

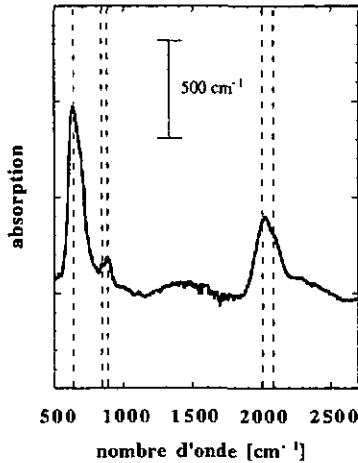


Figure 2.6 Absorption dans l'infrarouge après dépôt d'un échantillon amorphe (échantillon amorphe de la série en dilution). Les lignes tirées indiquent les nombres d'onde pour lesquelles l'absorption est typique de l'a-Si:H (voir texte).

Dans le cas présent, elle nous donnera des informations quant à la quantité relative d'oxygène ainsi que des indications quant à la nature des liaisons hydrogène-silicium. L'absorption IR mesure les vibrations des différents liens interatomiques excités par absorption de lumière. Nous avons vu que l'absorption d'un photon d'énergie supérieure ou égale à l'intervalle d'énergie de la bande interdite induit la transition d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction. De façon similaire, l'absorption d'un photon dans le domaine infrarouge excite la vibration des liens interatomiques. Si le photon incident a la même énergie et le même vecteur d'onde que la vibration à induire (phonon), il y a absorption; celle-ci est donc la signature du lien interatomique.

Les absorptions IR pour les matériaux amorphes et microcristallins ont été décrites en détails par différents auteurs [Brodsky77, Lucovsky79, Luft93, Kroll96]. La figure 2.6

montre l'absorption d'un échantillon amorphe avec les signatures typiques des liaisons de l'a-Si:H à 640, 840, 880, 2000 et 2090  $\text{cm}^{-1}$ .

Les mesures IR présentées ici ont été réalisées avec un spectromètre commercial (FT-IR spectromètre 1720X de Perkin Elmer).

## 2.4.2 Rayons-X

La méthode de diffraction des Rayons-X (voir par exemple [Martin98]) est une méthode courante pour obtenir des informations sur la structure des échantillons.

La diffraction des Rayons-X sur les plans cristallographiques satisfaisant la loi de Bragg permet de connaître les orientations préférentielles des cristallites. L'orientation préférentielle est déterminée par rapport au spectre de diffraction d'un échantillon standard de silicium (référence standard du NBS, matériau n° 640) sous forme de poudre, dans lequel toutes les orientations cristallographiques sont présentes. Dans un échantillon qui présente deux pics de diffraction, l'orientation est aléatoire si le rapport des intensités de ces deux pics est le même que le rapport des intensités de ces mêmes deux pics de l'échantillon sous forme de poudre. Si par contre ce rapport est différent, il y a une orientation préférentielle, donnée par le pic dont l'intensité est la plus grande. La relation de Scherrer permet l'évaluation de la taille des cristallites, à partir de la largeur des pics de diffraction.

Les mesures de diffraction des Rayons-X présentées dans ce travail ont été effectuées par l'Institut de Physique de l'Université de Constance, avec un diffractomètre commercial (Siemens D500, géométrie de Bragg-Brentano). La radiation utilisée est la  $\text{CuK}\alpha_1$ , de longueur d'onde 1.5406 Å. Les échantillons de quelques centimètres carrés déposés sur verre sont fixés sur un support et sont tournés selon un angle  $\theta$  (theta) durant la mesure.

## 2.4.3 Mesures de surface

Deux méthodes ont été utilisées pour les mesures (topographie) de surface: la microscopie à force atomique (Atomic Force Microscope, AFM, pour une introduction voir par exemple [Sarid94]) et la microscopie à balayage électronique (Scanning Electron Microscope, SEM, pour une introduction voir par exemple [Wells74]). Les images présentées ici ont été réalisées avec un AFM commercial (Vista-100 Scanning probe microscope, Burleigh Instrument Inc., en mode contact avec une pointe  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) et avec un SEM commercial sur des échantillons dorés (Philips XL 20, cathode LaB6, images en électrons secondaires avec des tensions de l'ordre de 10-15 kV).

Les mesures AFM permettent non seulement d'avoir une "image" de la surface du  $\mu\text{-Si:H}$ , mais permettent aussi d'évaluer une rugosité de surface. Celle-ci est définie dans ce travail comme la variance  $R_a$  de la rugosité de la surface

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_i^N |Z_i - Z_{\text{moyen}}| \quad (2.5)$$

avec  $Z_i$  la hauteur du point  $i$  mesuré et  $Z_{\text{moyen}}$  la moyenne de la hauteur des  $N$  points considérés pour l'évaluation de  $R_a$ .

## 2.5 Mesures de la structure: série en dilution et série en puissance n° 1

### 2.5.1 Absorption IR

Pour la mesure de l'absorption IR, la série en dilution illustre précisément le passage du dépôt d'un matériau amorphe au dépôt d'un matériau microcristallin (figure 2.7). En suivant le raisonnement déjà proposé par Kroll [Kroll96, Kroll98], nous pouvons dire que le spectre de l'échantillon de concentration 7.6% est encore typiquement amorphe, mais en augmentant la dilution de nouveaux pics d'absorption apparaissent, particulièrement autour de  $2100\text{ cm}^{-1}$ . Ces modes sont différents des modes associés à l'a-Si:H, et sont une indication claire des changements intervenant dans la nature des liaisons de l'hydrogène et dans leur environnement.

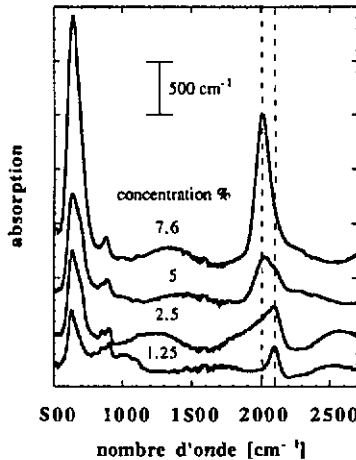


Figure 2.7 Absorption infrarouge après dépôt pour les échantillons de la série en dilution (concentration en %  $[\text{SiH}_4/(\text{SiH}_4+\text{H}_2)]$ ) selon Torres [Torres98]. Les spectres sont décalés verticalement pour la clarté de la figure.

L'absorption autour de  $2100\text{ cm}^{-1}$  peut être reliée aux liaisons mono- ou dihydride existant sur les surfaces d'orientation  $\langle 220 \rangle$  et  $\langle 111 \rangle$  des cristallites. Comme cette absorption augmente lorsque l'on passe de la phase amorphe à la phase microcristalline, cela indique une augmentation de ce type de liaisons, et de ce fait une augmentation probable des surfaces. Cette augmentation des surfaces suggère une augmentation du nombre et/ou du volume des cristallites, et donc de la fraction cristalline dans le matériau. Ceci sera clairement confirmé par les mesures de diffraction des Rayons-X, présentées au paragraphe suivant. Notons que pour cette série nous passons d'une fraction cristalline de 0% (échantillon amorphe) à une fraction cristalline de 70% et plus (fraction cristalline typique de nos échantillons).

Pour la série en puissance n° 1 les spectres d'absorption IR sont tous similaires (voir figure 2.8). On note toutefois la faible apparition du pic à  $2100\text{ cm}^{-1}$  avec l'accroissement de la puissance de dépôt. Là aussi cela pourrait suggérer un léger accroissement de la part de c-Si (fraction cristalline), mais cette hypothèse ne sera toutefois pas confirmée par les mesures de diffraction des Rayons-X. Il n'est donc ici pas possible d'affirmer qu'avec une augmentation de la puissance il y a une augmentation de la fraction cristalline dans le matériau. Par contre ces mesures d'absorption infrarouge montrent que la nature de l'environnement des liaisons Si-H change légèrement avec la puissance de dépôt. Remarquons toutefois que puisque les échantillons sont tous clairement microcristallins, une variation de la fraction cristalline, si elle existe, est beaucoup plus faible que dans le cas de la série en dilution où l'on passe de la phase amorphe à la phase microcristalline.

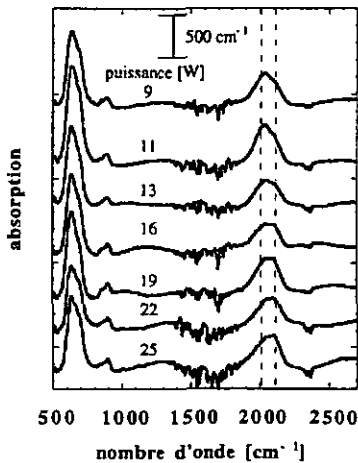


Figure 2.8 Absorption infrarouge après dépôt pour les échantillons de la série en puissance n° 1 selon Torres [Torres98]. Les spectres sont décalés verticalement pour la clarté de la figure.

### 2.5.2 Rayons-X

A nouveau, les mesures de diffraction des Rayons-X de la série en dilution sont une bonne illustration du changement de structure lorsqu'on passe de l'a-Si:H au  $\mu\text{c-Si:H}$ . L'échantillon de concentration 7.6% ne présente pas de pic de diffraction, confirmant les résultats de la mesure de l'absorption IR quant à sa nature amorphe. En augmentant la dilution, il y a apparition de différents pics d'intensité, particulièrement pour les directions cristallographiques  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 220 \rangle$  et  $\langle 311 \rangle$  (voir figure 2.9a). Comparé au spectre de diffraction de la poudre Si de référence, (voir figure 2.9b) le pic  $\langle 220 \rangle$  est très prononcé, indiquant une orientation préférentielle (parallèle au substrat) des plans cristallographiques dans ces échantillons, confirmant les observations de Keppner [Keppner96].

Pour la série en puissance n° 1, la mesure des spectres de diffraction des Rayons-X confirme la direction préférentielle  $\langle 220 \rangle$  de nos échantillons (voir figure 2.10). De plus, l'absence du pic  $\langle 111 \rangle$  porte à penser que pour ces échantillons la direction préférentielle est quasi idéale. Par contre il n'y a pas de différence d'un échantillon à l'autre: la variation de fraction cristalline suggérée par la mesure IR n'apparaît pas ici, comme nous l'avons déjà mentionné (probablement dû au fait que pour les échantillons contenant une grande fraction cristalline, une petite variation de celle-ci n'est pas détectable).

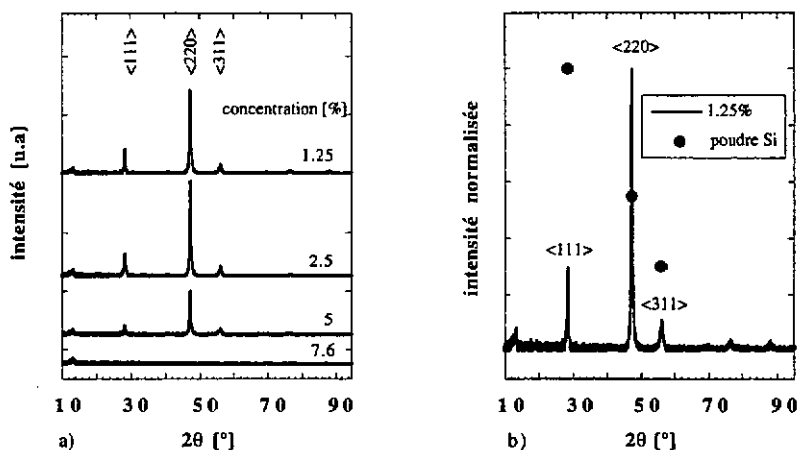


Figure 2.9 a) Spectres de diffraction de Rayons-X pour la série  $\mu\text{-Si:H}$  en dilution (concentration en %  $[\text{SiH}_4/(\text{SiH}_4+\text{H}_2)]$ ) selon [Torres98]. Les spectres sont décalés pour la clarté du graphe.  
b) Spectre de diffraction de Rayons-X normalisé de l'échantillon dilué à 1.25% comparé aux intensités normalisées des trois pics les plus prononcés de l'échantillon standard Si sous forme de poudre.

Les échantillons présentés dans ce travail ont tous une orientation préférentielle selon la direction  $\langle 220 \rangle$ . Ceci n'est pas vrai pour tous les échantillons  $\mu\text{-Si:H}$ : Luysberg [Luysberg97] mesure une orientation aléatoire des cristallites dans ses échantillons et Matsuda [Matsuda82] ainsi que Vepřek [Vepřek83] montrent qu'en changeant la température de dépôt on arrive à contrôler l'orientation, en passant d'une orientation préférentielle dans la direction  $\langle 111 \rangle$  à une orientation préférentielle dans la direction  $\langle 220 \rangle$ .

La taille des cristallites ( $d$ ) évaluée par la relation de Scherrer entre 200 et 230 Å, reste constante pour cette série en puissance n° 1 (voir figure 2.11) et correspond aux valeurs habituellement évaluées pour nos échantillons  $\mu\text{-Si:H}$  (entre 100 et 500 Å). Pour la série en dilution, elle passe de 0 Å (a-Si:H, pas de cristallites) à environ 230 Å. La gamme des tailles de cristallites du  $\mu\text{-Si:H}$  présentée dans la littérature varie de quelques angströms à quelques centaines d'angströms [Spear83, Finger94, Matsuda83], dépendant des conditions de dépôt.

Il faut ici remarquer que la relation de Scherrer est proportionnelle à un facteur  $K$ , proche de l'unité mais qui dépend de la forme des cristallites (voir [Martin98]):

$$d = K \frac{\lambda}{\cos(\theta)\Delta(2\theta)} \quad (2.6)$$

avec  $\Delta(2\theta)$  la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction associé à l'angle  $\theta$  et  $\lambda$  la longueur d'onde de la radiation utilisée (dans notre cas 1.5406 Å, voir § 2.4.2). La taille des cristallites a été évaluée en prenant une valeur de K constante correspondant à des cristallites de forme sphérique et en utilisant le pic de diffraction correspondant à la direction  $\langle 220 \rangle$ . Nos cristallites pouvant avoir la forme de "cigares" allongés (voir plus loin), la relation de Scherrer ne donne donc qu'une estimation relative de la taille des cristallites, en supposant de plus que la forme de celles-ci reste constante.

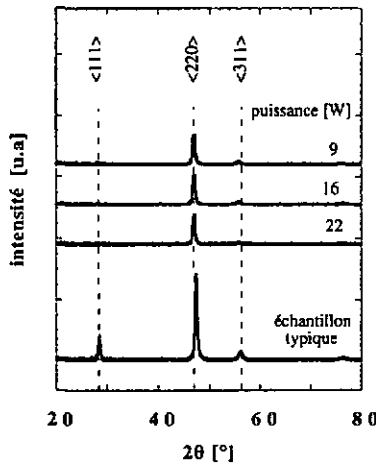


Figure 2.10 Spectres de diffraction de Rayons-X de l'échantillon  $\mu\text{-Si:H}$  dilué à 1.25% (échantillon typique) comparé aux spectres de diffraction de certains (9, 16 et 22 watts) échantillons de la série en puissance n° 1. Les spectres sont décalés verticalement pour la clarté du graphe.

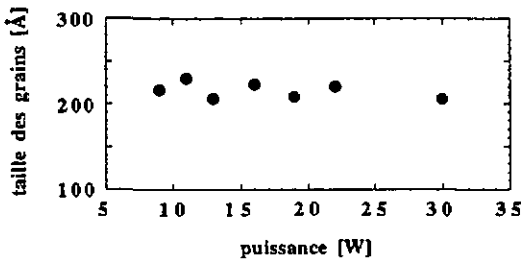


Figure 2.11 Taille des cristallites évaluée par la formule de Scherrer (sur le pic de diffraction  $\langle 220 \rangle$ ) pour la série en puissance n° 1.

## 2.5.3 Mesures de surface

Comme nos échantillons ont parfois à l'œil une apparence laiteuse, particulièrement pour les échantillons les plus microcristallins, il est intéressant d'évaluer leur rugosité et de voir s'il existe une corrélation entre celle-ci et l'orientation préférentielle des cristallites dans les échantillons.

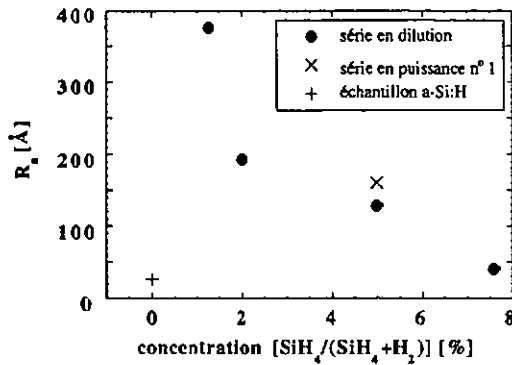


Figure 2.12 Rugosité de surface évaluée par AFM pour la série en dilution (concentration en %  $[\text{SiH}_4/(\text{SiH}_4+\text{H}_2)]$ ) avec, en comparaison, la rugosité de surface pour un échantillon amorphe standard<sup>1</sup> et la rugosité de surface moyenne trouvée pour la série en puissance n° 1 (pour les commentaires voir le texte).

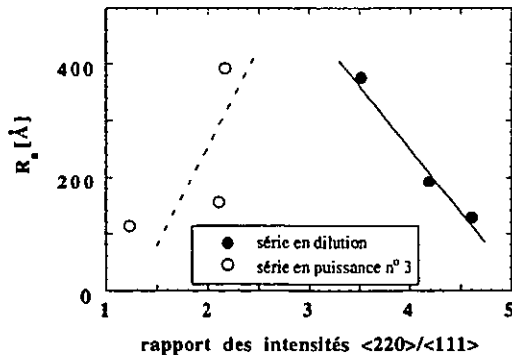


Figure 2.13 Rugosité de la surface évaluée par AFM de la série en dilution et de la série en puissance n° 3 en fonction du rapport des intensités des pics <220> et <111>. Les lignes sont uniquement là pour souligner les commentaires du texte.

<sup>1</sup> C041094, déposé sans dilution du silane par l'hydrogène

Pour la série en dilution, les mesures AFM montrent que l'échantillon  $\mu\text{-Si:H}$  est plus rugueux ( $\approx 400 \text{ \AA}$ , apparence laiteuse) que l'échantillon amorphe ( $\approx 50 \text{ \AA}$ ) (voir figure 2.12). La tentative de corréler la rugosité et l'orientation préférentielle est représentée à la figure 2.13, pour la série en dilution et pour la série en puissance n° 3 (définie également au chapitre 1). Pour la série en dilution la rugosité diminue avec l'augmentation de l'orientation préférentielle, contrairement à la série en puissance n° 3 où c'est l'inverse qui est observé. Une corrélation similaire (croissante) a été également observée par Torres [Torres98] pour les échantillons de la série en puissance n° 2. Si une relation semble exister au sein d'une série entre la rugosité de la surface et l'orientation préférentielle, elle paraît toutefois dépendre fortement du mode de dépôt: l'échantillon le plus rugueux d'une série ne correspond donc pas forcément à l'échantillon dont l'orientation préférentielle est la plus élevée. Cela confirme la difficulté de comparer les échantillons  $\mu\text{-Si:H}$  entre eux lorsque le mode de dépôt diffère. Notons encore que la série en puissance n° 1 dont le pic  $\langle 111 \rangle$  est absent (orientation quasi idéale) ne donne pas une rugosité de surface particulière (rugosité moyenne de la surface mesurée par AFM d'environ  $160 \text{ \AA}$  pour les trois échantillons considérés (9, 16 et 22 watts).

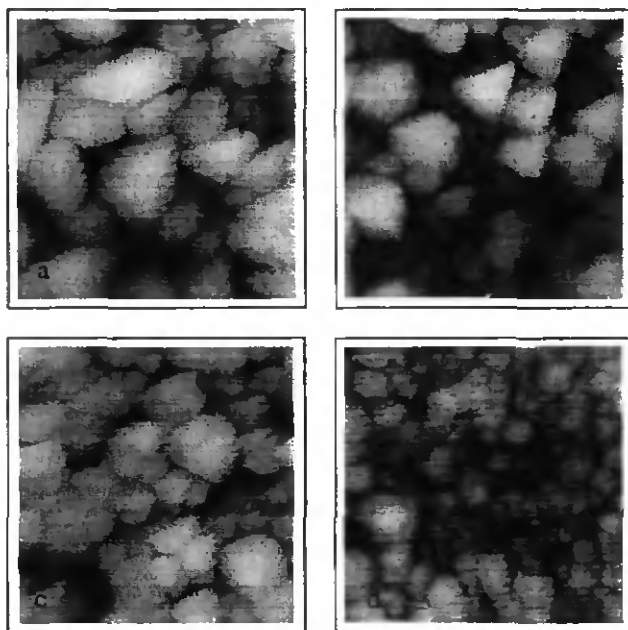


Figure 2.14 Images AFM de la surface des échantillons de la série en dilution (concentration en %  $[\text{SiH}_4/(\text{SiH}_4+\text{H}_2)]$ ). L'aire observée est de  $2000 \times 2000 \text{ nm}$ , la rugosité est décrite à la figure 2.12. a) échantillon 1.25%, b) échantillon 2.5%, c) échantillon 5% et d) échantillon 7.6% ( $\alpha\text{-Si:H}$ ).

Les structures de surface observées par AFM pour la série en dilution semblent liées à la taille des cristallites. En effet, on voit aux figures 2.14 a), b), c) et d) que leur taille croît lorsque la dilution augmente. L'image obtenue pour la couche de concentration 7.6%

(figure 2.14 d)) correspond à ce qui est observé pour une couche amorphe standard, sans cristallite. Ces structures, de part leur taille ( $\approx 5000 \text{ \AA}$ ) ne correspondent toutefois pas à la taille des cristallites évaluées par Rayons-X ( $\approx 200\text{-}500 \text{ \AA}$  pour les échantillons  $\mu\text{-Si:H}$ ). Nous verrons au paragraphe 2.7 qu'il peut s'agir d'une structure contenant les cristallites de  $500 \text{ \AA}$  comme sous-structures, ces dernières n'étant pas visibles ici.

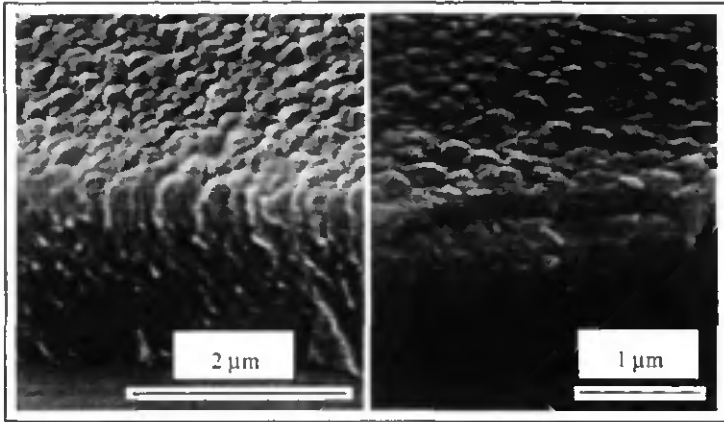


Figure 2.15 Mesures SEM de la surface et du bord de deux échantillons de la série en puissance n° 1: à gauche échantillon déposé à 11 watts, à droite échantillon déposé à 25 watts. La partie plate au fond des images correspond au substrat (verre).

Les mesures SEM de la surface des échantillons de la série en puissance n° 1 confirment les résultats obtenus par diffraction des Rayons-X et par AFM: il n'est pas possible de déceler une différence de structure autre que celle mentionnée lors de la mesure de l'absorption dans l'infrarouge entre les échantillons de cette série, comme on peut le voir à la figure 2.15.

## 2.6 Absorption optique et structure de la série en puissance n° 2

Du point de vue de la structure et de la densité de défauts, cette série a été décrite en détails par Torres [Torres97.2, Torres98]. Nous allons donc ici juste résumer les principaux résultats obtenus afin de pouvoir par la suite (chapitre 3 et suivants) expliquer le comportement du transport électronique dans ces échantillons.

Torres montre, en mesurant les spectres d'absorption infrarouge et les spectres de diffraction des Rayons-X que pour cette série, l'augmentation de la puissance de dépôt de 20 à 70 watts amène une transition morphologique de l'a-Si:H (20 watts) au  $\mu\text{-Si:H}$  (30 watts et plus, fraction cristalline supérieure à 75%). La direction préférentielle reste la direction cristallographique  $\langle 220 \rangle$  même si le rapport  $\langle 220 \rangle / \langle 111 \rangle$  change, mais contrairement au cas la série en puissance n° 1 il n'y a pas d'absence du pic de diffraction correspondant à la

direction  $\langle 111 \rangle$ . La fraction cristalline dans les échantillons semble augmenter de façon monotone avec la puissance de dépôt lorsqu'elle est évaluée par l'absorption infrarouge. Nous avons déjà mentionné (§ 2.5.3) le fait que la rugosité de surface de cette série est corrélée avec le degré d'orientation cristallographique préférentielle.

L'absorption optique, mesurée par CPM et corrigée pour éliminer les effets de la diffusion permet d'évaluer une densité de défauts profonds qui croît avec la puissance de dépôt. Elle révèle une densité de défauts pour la couche déposée à 70 watts quatre fois supérieure à la densité de défauts de la couche déposée à 20 watts.

En conclusion nous pouvons relever que pour cette série en puissance n° 2 nous avons une variation morphologique entre les échantillons, toutefois avec une densité de défauts qui varie d'un facteur 4. Cette série est néanmoins plus proche du cas idéal que nous aimerions obtenir (variation morphologique sans variation de la densité de défauts profonds, permettant de relier directement le transport électronique à la structure) que la série en puissance n° 1 où la densité de défauts varie d'un facteur 10, avec une variation morphologique pratiquement inexistante, comme nous l'avons vu dans ce chapitre.

## 2.7 Observations complémentaires sur la structure du $\mu\text{-Si:H}$

Comme nous l'avons déjà montré dans l'introduction (voir figure 1.2), pour les échantillons les plus rugueux, les images SEM et AFM révèlent la présence de structures et de sous-structures (voir figure 2.16). Les tailles évaluées de celles-ci sont respectivement de l'ordre de 5000 et 500 Å.



Figure 2.16 Image AFM de la surface d'un échantillon présentant une double structure. L'aire observée est de 1000x1000 nm, la rugosité de l'ordre de 350 Å.

Selon ces images, la formule de Scherrer évaluée (taille des cristallites de l'ordre de 200 à 300 Å) plutôt la sous-structure. On peut du reste montrer [Martin81] que la méthode de diffraction des Rayons-X n'est sensible qu'à des grains de taille inférieure à 1000 Å, ce qui pourrait expliquer pourquoi les structures de 5000 Å ne sont jamais apparues dans les spectres

de diffraction. Cette double structure n'a pour l'instant été observée que sur quelques échantillons, et l'on ignore à l'heure actuelle si elle existe aussi pour les échantillons moins rugueux. Bardet [Bardet96] observe des structures et sous-structures similaires pour ses échantillons microcristallins déposés par la méthode du filament chaud, avec la même corrélation entre la taille des cristallites évaluée par la relation de Scherrer et les sous-structures.

Nous observons également pour nos échantillons des structures de forme allongée (forme de "cigare", traversant parfois toute la couche, soit de 1.5 à 2  $\mu\text{m}$  de long) comme nous pouvons le voir à la figure 2.17. Cela a également été observé par Finger [Finger96] et Luysberg [Luysberg97] et l'on pourrait penser que l'orientation préférentielle des cristallites donne lieu à cette forme de "cigare". Mais Luysberg rapporte pour ses échantillons une orientation aléatoire des cristallites tout en observant ces formes allongées. Avec l'observation d'une double structure, on peut imaginer des "cigares" allongés contenant des grains de forme pour l'instant indéterminée (sphériques?, allongés?, autre?). Il ne s'agit bien sûr que d'une hypothèse, et d'autres images doivent être obtenues pour confirmer cette idée, plus particulièrement afin de savoir que deviennent ces structures lors de la diminution de la fraction cristalline. Remarquons toutefois que l'on se trouve dans des domaines à la limite des résolutions SEM (résolution maximale 30  $\text{\AA}$  à 30 KeV) et AFM (rayon de la pointe = 100  $\text{\AA}$ , surface qui n'est pas fraîchement clivée), et il est difficile d'obtenir de telles images.

Le matériau est donc fortement anisotrope, contrairement au silicium amorphe, avec une direction préférentielle dans le sens de la croissance. Il faudra ainsi examiner quelle est l'influence de cette anisotropie sur le transport électronique. Notons encore, comme nous l'avons déjà expliqué, que dans le cas de cristallites de forme allongée, l'équation de Scherrer ne donne plus qu'une estimation de la taille de ces dernières.

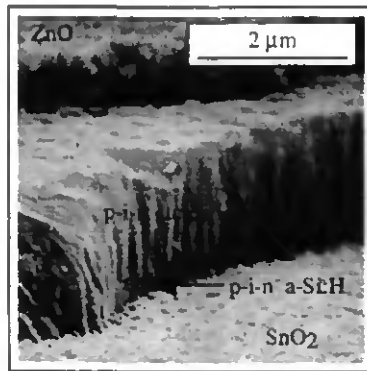


Figure 2.17 Image SEM d'une cellule tandem "micromorphe" [Meier96] où l'on voit les contacts avant et arrière ( $\text{ZnO}$  et  $\text{SnO}_2$ ) et la cellule p-i-n amorphe par-dessus laquelle se trouve la cellule p-i-n microcristalline. Cette image illustre particulièrement bien le fait que le  $\mu\text{-Si:H}$  est formé de structures allongées, comme on peut le voir au centre de l'image.

## 2.8 Conclusions

Dans ce chapitre nous avons commencé par rappeler les résultats déjà obtenus pour l'absorption optique du  $\mu\text{-Si:H}$ , à savoir une forme de  $\alpha(E)$  similaire au c-Si mais décalée vers des énergies plus basses et des absorptions plus élevées. La phase amorphe résiduelle, la diffusion de la lumière sur la surface et à l'intérieur du matériau ainsi que la distorsion de la structure de bande du  $\mu\text{-Si:H}$  par rapport à l'a-Si:H peuvent expliquer un tel comportement. Nous avons aussi mentionné les observations réalisées sur cette diffusion de la lumière, due à la rugosité de la surface et aux cristallites, qui ne permet pas de mesurer une absorption réelle mais seulement une absorption apparente. Cette absorption apparente permet néanmoins déjà de constater que la densité de défauts profonds dans notre matériau est faible. La série en dilution a ensuite permis d'étudier l'absorption optique lors du passage de l'a-Si:H au  $\mu\text{-Si:H}$ : il s'agit d'une transition optique brutale quant à la forme du spectre, mais progressive quant à la composition des échantillons, rendant possible l'obtention d'échantillons qui sont un mélange de la phase amorphe et de la phase cristalline. Le travail de Vaněček nous a ensuite permis de montrer que pour la série en puissance n° 1 la densité de défauts profonds croît avec la puissance de dépôt (9 à 30 watts) de plus d'un facteur 10. Pour la série en puissance n° 2 (20 à 70 watts) le même phénomène est observé, mais avec un facteur 4 seulement.

Pour étudier la structure, nous avons utilisé l'absorption optique dans l'infrarouge, la diffraction des Rayons-X et l'imagerie de surface (AFM et SEM).

Les mesures IR de la série en dilution montrent l'apparition de pics d'absorption autour de  $2100\text{ cm}^{-1}$  lorsque les échantillons deviennent  $\mu\text{-Si:H}$ , probablement dus à l'augmentation des liaisons Si-H sur les surfaces des cristallites. L'augmentation de ces liaisons est probablement induite par l'augmentation des surfaces lorsque la fraction cristalline devient plus importante. Pour la série en puissance n° 1, seule une très petite variation de l'intensité des pics autour de  $2100\text{ cm}^{-1}$  est enregistrée, alors que pour la série en puissance n° 2 cette variation est importante et l'intensité des pics augmente de façon monotone avec la puissance.

La diffraction des Rayons-X révèle une orientation préférentielle de nos échantillons dans la direction  $\langle 220 \rangle$  et illustre parfaitement le passage de l'a-Si:H au  $\mu\text{-Si:H}$ : les intensités des pics de diffraction croissent avec la dilution et la taille des grains passent de 0 (pas de cristallite pour l'échantillon amorphe) à environ  $230\text{ \AA}$ . Elle confirme par ailleurs l'augmentation de la fraction cristalline invoquée pour expliquer l'apparition des pics à  $2100\text{ cm}^{-1}$  dans les spectres d'absorption infrarouge. Pour la série en puissance n° 1, une orientation quasi idéale a été mesurée (absence du pic  $\langle 111 \rangle$ ), mais tous les échantillons présentent le même spectre de diffraction. Nous ne pouvons donc pas affirmer, avec la mesure d'absorption infrarouge seule, que la fraction cristalline change dans cette série. La taille des cristallites évaluée (équation de Scherrer) pour nos échantillons est toujours comprise entre 100 et  $500\text{ \AA}$ .

En résumé pour les séries en dilution et en puissance n°s 1 et 2:

Pour la série en dilution il y a passage d'un matériau amorphe à un matériau microcristallin, avec une orientation préférentielle dans la direction  $\langle 220 \rangle$  lorsque la

dilution augmente. La taille des cristallites passe de 0 (échantillon amorphe) à 230 Å. La fraction cristalline passe de 0% à plus de 80%.

Pour la série en puissance n° 1 tous les échantillons sont microcristallins. La taille des cristallites est constante, d'environ 230 Å et l'orientation cristallographique est quasi idéale dans la direction  $\langle 220 \rangle$ . Le changement dans la fraction cristalline est faible voire inexistant et il y a une augmentation de la densité de défauts profonds d'un facteur 10 avec l'augmentation de la puissance.

Pour la série en puissance n° 2 l'échantillon déposé à la puissance la plus basse (20 watts) est amorphe. L'orientation cristallographique est préférentielle dans la direction  $\langle 220 \rangle$  mais elle est plus ou moins importante; la fraction cristalline augmente avec la puissance (passage a-Si:H- $\mu\text{-Si:H}$  lorsque la puissance passe de 20 à 30 watts). A partir de 30 watts la fraction cristalline est supérieure à 75%. Il y a une augmentation d'un facteur 4 dans la densité des défauts profonds avec l'augmentation de la puissance.

Les images de surface ont révélé que certains échantillons  $\mu\text{-Si:H}$  possèdent une double structure avec des grains dont la taille (en surface) est de l'ordre de 5000 Å contenant des grains plus fins ( $\approx 500$  Å). Une corrélation ou une anti-corrélation semble également exister entre une grande rugosité et l'orientation préférentielle des cristallites, mais ceci n'a pas été observé pour la série en puissance n° 1. Les images SEM et AFM de cette dernière sont de plus toutes similaires, ce qui laisse à penser que les structures de ces échantillons sont toutes équivalentes. Les images AFM de la série en dilution indiquent une corrélation entre les structures de surface ( $\approx 5000$  Å) et la taille des cristallites évaluées par la formule de Scherrer ( $\approx 500$  Å): toutes deux augmentent lors du passage de l'a-Si:H au  $\mu\text{-Si:H}$ .

Finalement nous avons encore mentionné la forme de "cigare" observée pour nos cristallites, en précisant que dans le cas des échantillons présentant une double structure il semble que cette forme soit liée aux structures les plus grandes, alors que les valeurs de la taille des cristallites extraites à l'aide de la formule de Scherrer soient plutôt liées aux structures les plus petites.

Il s'agit maintenant d'étudier plus systématiquement la relation rugosité-direction préférentielle, les observations décrites dans ce chapitre n'étant que des résultats préliminaires. La question se pose aussi de savoir ce qu'il advient des structures et sous-structures pour tous les échantillons, lorsqu'ils sont moins rugueux et/ou lorsqu'ils sont moins cristallins. Notons toutefois que nous atteignons là les limites de la résolution pour l'imagerie de surface.

## Chapitre 3

### TRANSPORT ELECTRONIQUE

*"Aucune règle n'existe, les exemples ne viennent qu'au secours des règles en peine d'exister".*

*L. J. Céline (1894-1961)*

#### 3.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter une étude du transport électronique dans le silicium microcristallin. Comme le  $\mu\text{-Si:H}$  est un matériau photoconducteur, destiné dans notre cas à être utilisé comme cellule solaire, nous devons tout d'abord définir quels sont les paramètres qualifiant au mieux le transport électronique.

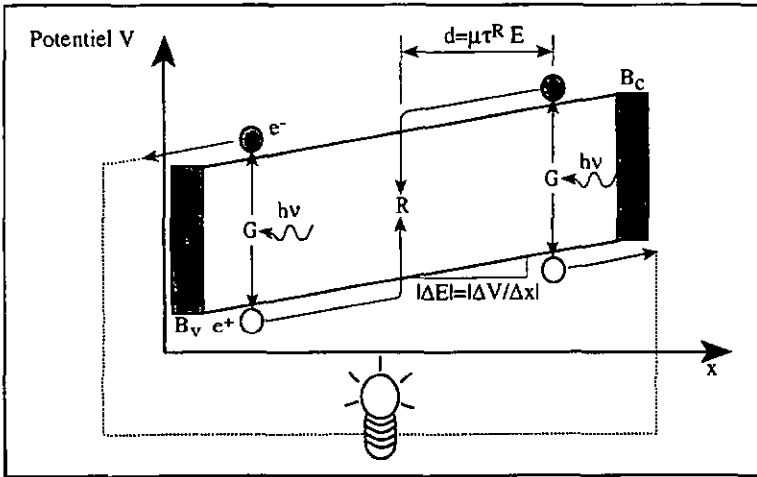


Figure 3.1 Représentation schématique du transport dans une cellule solaire de type p-i-n (collection assurée par dérive). Les photons absorbés ( $h\nu$ ) induisent la génération ( $G$ ) de paires électron-trou dans les bandes de conduction ( $B_c$ ) et de valence ( $B_v$ ). Séparés par le champ électrique interne ( $E$ ) les porteurs se déplacent sur une distance  $d$  avant de se recombiner ( $R$ ). Leur extraction permet la création d'un courant électrique dans le circuit externe.

Dans une structure p-i-n où la collection est assurée par la dérive, la création d'un courant se fait de la manière suivante: l'absorption d'un photon génère une paire électron-trou libre qui est séparée par le champ électrique interne existant dans la zone intrinsèque. Ces porteurs se déplacent ensuite par dérive et sont collectés sur les contacts, donnant lieu à un courant dans le circuit externe (voir figure 3.1). Le déplacement des porteurs libres est limité par leur facilité à se déplacer, facilité caractérisée par la mobilité  $\mu$ . Cette mobilité, multipliée par le champ électrique est la vitesse de déplacement du porteur libre. Le parcours de ce dernier est également restreint par la recombinaison (disparition d'une paire électron-trou) après un temps  $\tau^R$  (voir équations (1.5) et (1.6)) appelé temps de recombinaison. Pour caractériser le transport électronique nous devons donc étudier les produits  $\mu\tau^R$  des électrons et des trous.

Pour le silicium polycristallin et microcristallin, les mesures du transport électronique ont souvent été concentrées sur la mesure de la conductivité sans illumination ( $\sigma_{\text{dark}}$ ) et de la mobilité Hall ( $\mu_H$ ) en fonction du dopage [Lecomber83, Lucovsky93, Flückiger95, Tanaka97], dont l'interprétation est basée sur un modèle de transport proposé par Seto [Seto75]. Malheureusement, ces mesures ne donnent pas accès au temps de recombinaison  $\tau^R$ . La mesure de  $\mu_H$  est de plus dans notre cas difficilement réalisable, car nous nous intéressons à des échantillons intrinsèques: la mobilité mesurée est alors une fonction des mobilités et des densités des deux types de porteurs. Dans la plupart des cas, la conductivité sans illumination de nos couches est également insuffisante pour la réalisation pratique de la mesure. Par ailleurs, nous verrons que le modèle de Seto est sujet à controverse pour nos échantillons et certaines restrictions devront y être apportées. Les seules études effectuées, à notre connaissance, sur le comportement des produits  $\mu\tau^R$  sous illumination des porteurs majoritaires et minoritaires pour des échantillons microcristallins sont celles de Wang [Wang92] et de Cho [Cho94]. Leurs conclusions sont essentiellement les mêmes que celles auxquelles nous allons aboutir, à savoir que les valeurs des paramètres qui gouvernent le transport dans les échantillons  $\mu\text{-Si:H}$  intrinsèques sont comparables ou supérieures à celles des échantillons amorphes de bonne qualité.

Nous allons donc dans ce travail mettre l'accent sur des techniques de mesure permettant d'accéder aux produits  $\mu\tau^R$ , c'est à dire dans notre cas aux mesures de Temps de Vol (Time-of-Flight, TOF), de photoconductivité ( $\sigma_{\text{photo}}$ ) et de longueur de diffusion ambipolaire ( $L_{\text{amb}}$ ). Dans la première partie du chapitre nous décrirons les mesures qui sont effectuées sans illumination (§ 3.2). La mesure de la conductivité sans illumination  $\sigma_{\text{dark}}$  (§ 3.2.1) donnera une première idée de la contamination dans nos couches par des impuretés de nature dopante et de l'effet de la structure sur le transport électronique. Le modèle de Seto sera ensuite discuté (§ 3.2.2). La mesure TOF (§ 3.2.3) nous permettra finalement d'étudier la mobilité de dérive et les produits  $\mu\tau^R$  des deux types de porteurs dans la direction parallèle à la direction préférentielle de nos échantillons (transport perpendiculaire). Dans la seconde partie du chapitre nous allons étudier les mesures qui sont effectuées sous illumination (§ 3.3). La photoconductivité nous donnera accès aux produits  $\mu\tau^R$  des porteurs libres majoritaires tandis que la mesure de  $L_{\text{amb}}$  nous permettra d'étudier les produits  $\mu\tau^R$  des porteurs minoritaires. Notons que ces deux techniques caractérisent le transport dans la direction perpendiculaire à la direction préférentielle de notre matériau (transport coplanaire). Pour chacun des paragraphes nous décrirons tout d'abord la technique de mesure et ensuite, de façon similaire aux chapitres précédents, nous examinerons les cas de la série en dilution et des séries en puissance  $n^{0.5}$  et

2. La technique de mesure de  $L_{amb}$  fera de plus l'objet du chapitre suivant (chapitre 4) où nous détaillerons ses conditions de validité.

Avant de commencer l'étude du transport à proprement parler nous devons encore définir précisément les deux directions dans lesquelles nous allons effectuer nos mesures: leur définition est donnée à la figure 3.2. Pour les mesures coplanaires nous utilisons des contacts ohmiques en aluminium évaporés sur la surface. Pour les mesures perpendiculaires nous utilisons des contacts en chrome semi-transparents et bloquants. Le transport coplanaire diffère certainement du transport qui a lieu dans les cellules solaires (anisotropie de la structure du  $\mu\text{-Si:H}$ ). L'impossibilité technique d'obtenir jusqu'ici des contacts ohmiques en configuration perpendiculaire nous empêche de mesurer le transport sous illumination dans cette direction. Toutefois, la méthode de la tension de surface sous illumination (Surface PhotoVoltage method, SPV) que nous présenterons au chapitre 6 est susceptible de combler cette lacune.

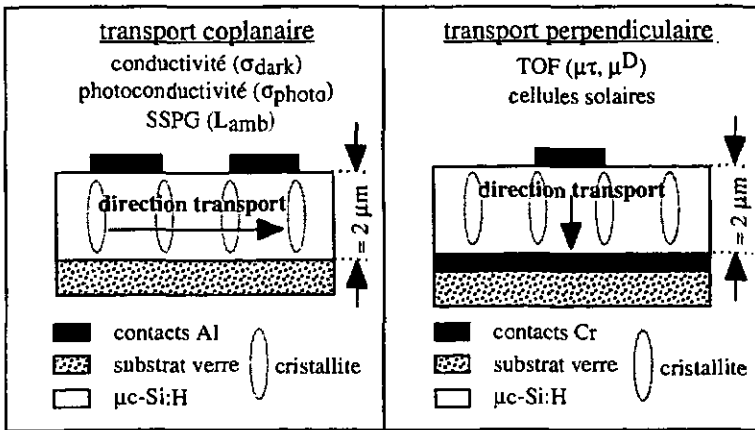


Figure 3.2 A gauche transport coplanaire, perpendiculaire à la direction de croissance préférentielle de noire  $\mu\text{-Si:H}$ . A droite transport perpendiculaire, parallèle à la direction préférentielle. Les contacts en aluminium sont ohmiques, les contacts en chrome sont semi-transparents et bloquants.

## 3.2 Transport électronique sans illumination

### 3.2.1 Conductivité "dans le noir" ( $\sigma_{dark}$ )

Il s'agit à priori de la mesure la plus simple que l'on puisse envisager pour un semiconducteur. La conductivité  $\sigma_{dark}$  est définie comme la constante de proportionnalité entre la densité de courant  $J$  et le champ électrique  $E$  (voir par exemple [Sze83])

$$J = \sigma_{dark} E \quad (3.1)$$

On comprend que  $\sigma_{\text{dark}}$  est lié à la qualité du transport des porteurs libres se trouvant dans les bandes de conduction et de valence, puisque nous avons fait l'hypothèse du modèle standard (seuil de mobilité, voir § 1.3). La densité de courant peut s'exprimer comme

$$J = qn_f v + qp_f v \quad (3.2)$$

$n_f$  et  $p_f$  étant les densités des électrons libres, respectivement des trous libres,  $q$  la charge élémentaire et  $v$  la vitesse moyenne de dérive sous application d'un champ électrique. La mobilité de bande  $\mu^0$  d'un porteur libre est définie quant à elle comme

$$v = \mu^0 E \quad (3.3)$$

Nous avons donc

$$\sigma_{\text{dark}} = q(\mu_n^0 n_f + \mu_p^0 p_f) \quad (3.4)$$

où  $\mu_n^0$  et  $\mu_p^0$  sont les mobilités des électrons libres, respectivement des trous libres. La conductivité est donc proportionnelle à la mobilité des porteurs libres (que l'on peut se représenter comme leur facilité à se déplacer) et à leur densité (qui est donnée par l'équilibre existant à une température donnée entre la génération thermique, la capture et/ou la recombinaison via les défauts dans la bande interdite).

La valeur de l'énergie d'activation ( $E_{\text{act}}$ ) est obtenue en mesurant  $\sigma_{\text{dark}}$  en fonction de la température. Elle est généralement de la forme

$$\sigma_{\text{dark}}(T) = \sigma_0 \exp\left[-\frac{E_{\text{act}}}{kT}\right] \approx \sigma_0 \exp\left[-\frac{E_c - E_f}{kT}\right] \quad (3.5)$$

où  $k$  est la constante de Boltzmann et  $\sigma_0$  le préfacteur de la conductivité sans illumination. Les mesures  $\sigma_{\text{dark}}(T)$  ont été effectuées dans une enceinte à vide, sous 10 mb d'azote après un recuit de 2 heures à 180°C (afin d'assurer un meilleur contact thermique entre le chauffage et l'échantillon).

A température ambiante, plus le matériau est intrinsèque, plus  $\sigma_{\text{dark}}$  est bas: le niveau de Fermi étant fixé au milieu de la bande interdite, l'énergie d'activation est maximale. Le niveau de Fermi peut toutefois aussi être "coincé" par une densité de défauts importante au milieu de la bande interdite, alors même que le matériau contient une certaine quantité de dopants.

Nous avons déjà mentionné dans le chapitre 1 le problème de l'incorporation de l'oxygène (typiquement de l'ordre de  $10^{19}$ - $10^{20}$  atomes/cm<sup>3</sup>) dans les couches  $\mu\text{-c-Si:H}$ . La mesure de  $\sigma_{\text{dark}}$  est l'un des moyens utilisés pour connaître le niveau de compensation dû au micro-dopage de type <p> [Meier94] ou pour connaître l'efficacité du purificateur (voir § 1.2). En utilisant celui-ci, Torres [Torres96] a démontré que le contenu d'oxygène peut être abaissé à environ  $2 \times 10^{18}$  atomes/cm<sup>3</sup>. Dans ce cas  $\sigma_{\text{dark}}$  atteint une valeur de  $2 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , à comparer avec la valeur d'environ  $7 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  pour la même couche microcristalline déposée sans purificateur. Comme l'énergie d'activation qui permet d'obtenir un porteur libre est liée indirectement à la valeur de la bande interdite (l'énergie d'activation maximum possible

valant la moitié de celle-ci),  $\sigma_{\text{dark}}(T)$  permet aussi de distinguer entre un matériau amorphe intrinsèque ("gap"  $\approx 1.8$  eV,  $\sigma_{\text{dark}}$  à température ambiante pour un matériau intrinsèque de l'ordre de  $10^{-12} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) et un matériau microcristallin intrinsèque, pour autant que celui-ci ne contienne pas une part importante de matériel amorphe. A la figure 3.3,  $\sigma_{\text{dark}}$  décroît lorsque l'on diminue la dilution, comme prédit par le paragraphe 2.5 et par Kroll [Kroll98] qui montrent le passage structurel du  $\mu\text{-Si:H}$  à l'a-Si:H par la diminution de la dilution.

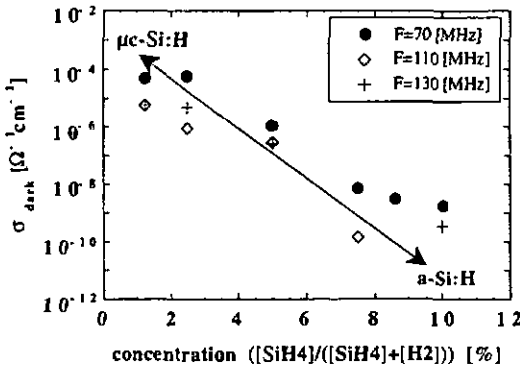


Figure 3.3  $\sigma_{\text{dark}}$  (immédiatement après dépôt) à température ambiante pour trois séries d'échantillons déposés à différentes fréquences  $F$ , et dont la dilution de silane dans l'hydrogène (concentration en %  $[\text{SiH}_4]/([\text{SiH}_4]+\text{H}_2])$ ) a été variée, permettant le passage du dépôt d'a-Si:H au dépôt de  $\mu\text{-Si:H}$ . (La série  $F=110$  MHz correspond à la série que nous avons appelée série en dilution).

La série en puissance n° 1, malgré des changements structurels quasi inexistant (voir § 2.5), montre une diminution d'un facteur 30 de  $\sigma_{\text{dark}}$  pour une gamme de puissance de 9 à 30 watts (figure 3.4). Cette diminution ne peut pas être expliquée par une variation de la concentration d'oxygène dans le volume de la couche, celle-ci ayant été évaluée par SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) entre  $3 \times 10^{18}$  et  $7 \times 10^{18}$  atomes/cm<sup>3</sup> comme nous le verrons au chapitre 5, sans corrélation ni avec la puissance ni avec  $\sigma_{\text{dark}}$ . Par contre, l'accroissement de la densité de défauts profonds (que nous cherchions à éviter) avec la puissance observé au chapitre 2 est probablement la raison de la diminution de  $\sigma_{\text{dark}}$ . Comme les échantillons déposés à basse puissance ne sont pas tout à fait intrinsèques (valeur de  $\sigma_{\text{dark}}$  relativement haute), l'accroissement de la densité de défauts au milieu de la bande interdite peut déplacer le niveau de Fermi dans cette direction. Notons encore que l'énergie d'activation mesurée pour cette série (selon l'équation (3.5)) passe effectivement de 300 à 570 meV lorsque la puissance augmente. Pour la série en puissance n° 2 il y a une augmentation de plus d'un facteur 400 dans la conductivité lorsque la puissance de dépôt passe de 30 à 70 watts (figure 3.4). La concentration d'oxygène de cette série augmente de façon linéaire avec la puissance, passant de  $3 \times 10^{19}$  (20 watts) à  $2 \times 10^{20}$  (70 watts) atomes/cm<sup>3</sup>. L'énergie d'activation passe elle de 422 à 151 meV, indiquant un mouvement du niveau de Fermi vers la

bande de conduction. Comme parallèlement la densité de défauts profonds augmente avec la puissance (facteur 4), il semble que dans ce cas  $\sigma_{dark}$  soit plus sensible à l'incorporation d'oxygène (dopage non intentionnel de type <n>) qu'à la densité de défauts profonds.

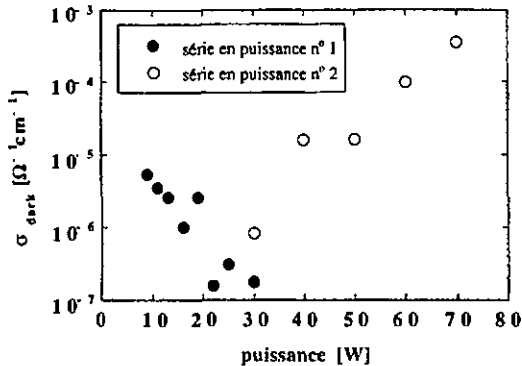


Figure 3.4  $\sigma_{dark}$  à température ambiante en fonction de la puissance de dépôt (séries en puissance n°s 1 et 2) mesuré immédiatement après dépôt. L'échantillon déposé à 20 watts de la série en puissance n° 2, amorphe, n'est pas représenté.

### 3.2.2 Modèle de Seto

Nous avons vu dans l'introduction de ce chapitre que le modèle de transport utilisé communément pour les matériaux composés de cristallites est le modèle de Seto [Seto75], développé pour le silicium polycristallin. Seto a observé que pour ses échantillons dopés par implantation de bore (taille des cristallites de l'ordre de 200 Å)

1. La relation entre la concentration de porteurs et la concentration de dopants n'est pas linéaire. A une concentration de dopants de  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  la concentration des porteurs est seulement d'environ  $1.8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ . Si le dopage augmente, la concentration des porteurs reste très petite en comparaison du dopage, puis augmente brusquement à partir d'environ  $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  de dopants. Si le dopage est encore augmenté, on trouve alors une relation d'environ 1:1.

2. La mesure de la mobilité Hall en fonction de la concentration de dopants décroît tout d'abord, atteint un minimum pour une concentration de dopants d'environ  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  et ensuite augmente à nouveau.

De ces observations Seto en déduit que le transport électronique dans le silicium polycristallin est gouverné par le piégeage des porteurs aux joints de grains, ces derniers regroupant un grand nombre de défauts dus aux liaisons atomiques incomplètes (le polycristallin contient peu d'hydrogène capable de rendre les liaisons pendantes passives, contrairement au  $\mu\text{-Si:H}$ ). Il

propose donc le modèle suivant: le silicium polycristallin est composé de cristallites identiques, de taille de grain  $L$ . Un seul type d'atome dopant est présent (concentration  $N \text{ cm}^{-3}$ ), tous les dopants sont ionisés et le modèle des bandes d'énergie du c-Si est applicable dans les cristallites. Il suppose de plus que la taille des joints de grains est beaucoup plus petite que celle des cristallites et qu'ils contiennent  $Q_t \text{ cm}^{-2}$  de pièges. Initialement neutres, ces pièges se chargent par la capture des porteurs, créant une zone de déplétion (voir figure 3.5).

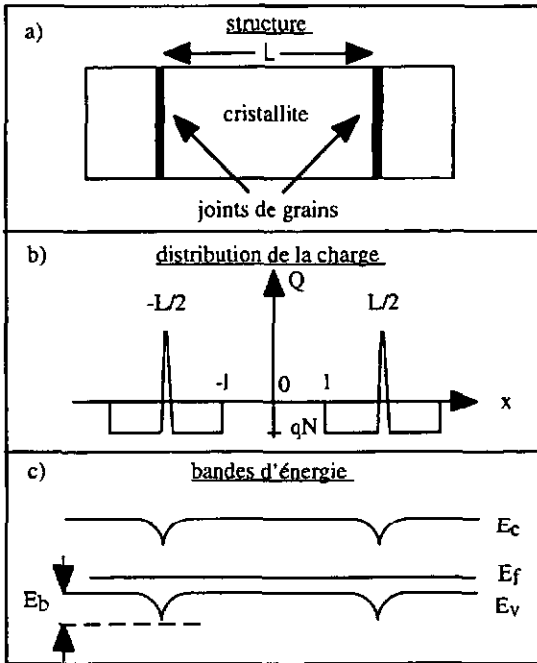


Figure 3.5 a) Modèle de la structure polycristalline, b) distribution de la charge et c) bandes d'énergie résultantes pour un matériau de type <p>, selon Seto [Seto75]. L'énergie est prise positive en direction de la bande de valence et le zéro est fixé au milieu de la bande interdite. Pour un matériau de type <n> il existe évidemment le schéma équivalent.

En résolvant le problème du transport à une dimension pour le potentiel  $V(x)$  Seto montre que

$$V(x) = \left(\frac{qN}{2\epsilon}\right)(x-l)^2 + V_0, \quad |x| < \frac{L}{2} \quad (3.6)$$

avec  $V_0$  défini comme le potentiel du bord de la bande de valence au milieu de la cristallite et  $\epsilon$  la permittivité diélectrique (les autres grandeurs comme sur la figure 3.5). Il existe alors deux conditions, dépendantes de la concentration de dopage:

1.  $LN < Q_t$ : la cristallite est complètement vidée de ses porteurs et les pièges sont partiellement remplis. Il n'y a pas de charge accumulée aux interfaces du côté cristallites,  $l=0$ . Dans ce cas le potentiel de la barrière  $V_b$  vaut

$$V_b = \frac{qN}{8\epsilon} L^2 \quad (3.7)$$

2.  $LN > Q_t$ : la cristallite est partiellement vidée de ses porteurs et les pièges sont totalement remplis. Une charge est accumulée à l'interface du côté cristallites ( $l > 0$ ) et  $V_b$  vaut

$$V_b = \frac{qQ_t^2}{8\epsilon N} \quad (3.8)$$

En calculant le courant dû à l'émission thermique par-dessus la barrière, Seto trouve une mobilité effective  $\mu_{eff}$  de la forme

$$\mu_{eff} = \mu_0(T) \exp\left[-\frac{E_b}{kT}\right] \quad (3.9)$$

avec  $E_b = q \cdot V_b$ ,  $\mu_0$  un préfacteur dépendant de  $T$ , et une conductivité de la forme

$$\sigma \propto \exp\left[-\frac{\frac{1}{2}E_g - E_f}{kT}\right] \quad \text{si } LN < Q_t \quad (3.10)$$

$$\sigma \propto T^{-\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{E_b}{kT}\right] \quad \text{si } LN > Q_t \quad (3.11)$$

La situation est illustrée à la figure 3.6 et la table 3.1 rapporte les valeurs trouvées pas Seto pour la barrière d'énergie et la densité de pièges dans son matériau.

La mobilité et la conductivité sont donc activées de façon thermique, et par  $E_b$  elles dépendent du dopage.  $\mu_{eff}$  aura un minimum en  $LN = Q_t$ , ce qui explique les observations faites pour la mobilité Hall. La conductivité décroît avec la barrière de potentiel si  $LN > Q_t$  (équation (3.11)). Si par contre  $LN < Q_t$  la conductivité ne dépend de la densité d'atomes dopant et de  $Q_t$  que par  $E_f$  (équation (3.10)) et l'on retrouve l'équation (3.5) en utilisant la relation  $1/2 \cdot E_g - E_f = E_{acr}$ . L'hypothèse d'une accumulation progressive de charges aux joints de grains explique quant à elle les observations faites sur la densité de porteurs libres en fonction du dopage.

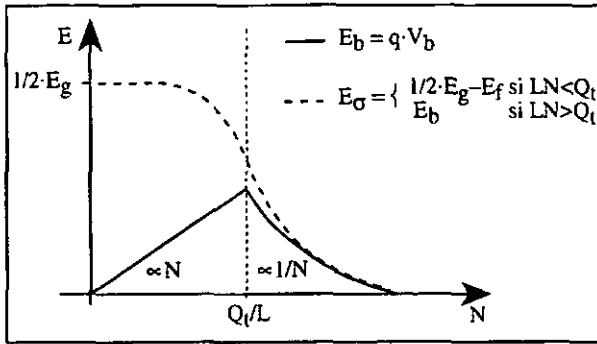


Figure 3.6 Prédiction de la dépendance de l'énergie de la barrière de potentiel ( $E_b$ ) aux joints de grains et de l'énergie d'activation de la conductivité ( $E_\sigma$ ) en fonction de la concentration de dopage ( $N$ ) selon Seto [Seto75].

Concentration de dopage [ $\text{cm}^{-3}$ ]	$E_b$ [eV]	$Q_t$ [ $\text{cm}^{-2}$ ]
$5 \times 10^{18}$	0.0335	$2.98 \times 10^{12}$
$1 \times 10^{19}$	0.022	$3.41 \times 10^{12}$
$5 \times 10^{19}$	0.005	$3.64 \times 10^{12}$

Table 3.1 Valeurs trouvées par Seto [Seto75] pour la concentration de dopage, l'énergie de la barrière de potentiel  $E_b$  et la charge aux joints de grains  $Q_t$  pour du silicium polycristallin.

Avec ce modèle nous pouvons également expliquer les observations faites pour la conductivité des séries en puissance nos 1 et 2. Prenons le cas de la série en puissance  $n^0$  1 pour le raisonnement. Cette série a une densité de défauts qui augmente avec l'augmentation de la puissance. Nous pouvons relier cette densité (en  $\text{cm}^{-3}$ ) à  $Q_t$  (en  $\text{cm}^{-2}$ ) via le volume et la surface des cristallites: si la densité de défauts profonds augmente, comme la taille des cristallites reste constante pour cette série (voir figure 2.11), la densité des défauts de surface augmente également. Nous avons mentionné au paragraphe 3.2.1 que la densité d'oxygène dans l'échantillon (assimilée ici à la densité d'atomes dopants  $N$ , puisque nos échantillons ne sont pas dopés intentionnellement) reste constante pour toutes les puissances. Prenons maintenant le modèle de Seto et voyons ce qu'il advient dans les deux cas proposés:

1. Si  $LN < Q_t$ :

Dans ce cas il suffit de reprendre le raisonnement présenté au paragraphe précédent: la conductivité décroît si  $E_f$  se déplace vers le milieu de la bande interdite et l'augmentation de la densité de défauts au milieu de la bande interdite déplace le niveau de Fermi dans ce sens.

2. Si  $LN > Q_i$ :

Dans ce cas la conductivité dépend de la hauteur de la barrière de potentiel. Si la conductivité décroît avec l'augmentation de la puissance de dépôt (ce que nous observons) cela indique que la valeur de la barrière augmente avec la puissance. Comme cette barrière dépend du rapport  $Q_i^2/N$  (équation (3.8)), soit la densité de défauts profonds augmente, soit la densité d'atomes dopants diminue. Nous venons de mentionner que la densité d'oxygène résiduelle reste constante pour toutes les puissances de dépôt, ce qui implique que la densité de défauts est également la cause de la diminution de la conductivité si l'on applique ce modèle.

Il nous faut à ce stade mentionner le problème des densités de dopants et de défauts pour le  $\mu\text{-Si:H}$ . Overhof [Overhof98] a été le premier à relever le problème de la densité de donneurs dans un  $\mu\text{-Si:H}$  non dopé ou dopé modérément ( $\approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) pour l'application du modèle de Seto. Nous avons calculé le nombre de dopants dans une cristallite, pour des grains cylindriques avec un rayon de 120 Å et une hauteur de 1  $\mu\text{m}$  (ce qui correspond à la taille de nos cristallites, voir chapitre 2). En prenant une densité de dopants de  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (correspondant à la densité d'oxygène résiduelle dans nos échantillons puisqu'ils ne sont pas dopés intentionnellement) et une densité volumique de défauts de  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  (comme évaluée dans nos échantillons, voir chapitre 1), on trouve environ 900 atomes de dopant dans une cristallite et 2 défauts à sa surface. Nous avons supposé ici que les dopants sont distribués de façon homogène dans le matériau et que les défauts sont concentrés sur les surfaces des cristallites. La notion de densité semble donc être dans notre cas sujet à controverse, et c'est la raison pour laquelle nous n'irons pas plus loin pour l'instant dans l'interprétation de nos mesures avec ce modèle.

Lecomber et al. [Lecomber83] ont toutefois appliqué le modèle de Seto au  $\mu\text{-Si:H}$  dopé déposé par PECVD,  $\mu\text{-Si:H}$  ayant des tailles de cristallites comprises entre 60 et 80 Å et des densités de dopants comprises entre  $10^{17}$  et  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . De façon surprenante ils trouvent, pour ces densités de dopants, un bon accord avec le modèle de Seto et évaluent (avec la relation  $LN=Q_i$ ) la densité de défauts aux joints de grains de l'ordre de  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$ . Si l'on suppose des sphères de 80 Å de rayon (leur hypothèse), chaque grain a une surface d'environ  $10^{-11} \text{ cm}^2$ . Il y a donc environ un défaut sur la surface et moins de 200 atomes de dopant dans un grain.

Les mesures de structure de surface SEM et AFM pourraient toutefois atténuer cette critique du modèle de Seto. En effet, pour les échantillons les plus rugueux, nous avons vu (chapitre 2) qu'il existe des structures d'environ 5000 Å, et des sous-structures d'environ 500 Å qui correspondraient, par l'ordre de grandeur, aux tailles de grains mesurées par Rayons-X. Si l'on imagine que les barrières d'énergie à franchir pour les porteurs sont dominées par les barrières entre les structures et non pas par les barrières entre les sous-structures, on se trouve alors dans une situation où le modèle de Seto pourrait être envisageable pour notre  $\mu\text{-Si:H}$ . En effet, en prenant des cylindres avec un rayon de 2500 Å (il s'agit en fait d'une taille minimale, déduite de l'observation de la surface) et en supposant toujours une densité d'oxygène résiduelle de  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , on arrive à environ  $4 \times 10^5$  atomes de dopant (oxygène dans notre cas) par cristallite et environ  $10^3$  défauts à sa surface.

Outre ces problèmes de densité de dopants, l'application de ce modèle pour évaluer la mobilité Hall se heurte à deux autres problèmes d'ordre pratique: d'une part nos échantillons sont très intrinsèques (on ne peut distinguer clairement les deux différents types de porteurs

dans la mesure de l'effet Hall), d'autre part nos échantillons présentent une grande résistance, empêchant d'imposer un courant suffisant pour une mesure Hall standard (une mesure d'effet Hall AC [Ruff98] semblerait pourtant réalisable).

Malgré les restrictions que nous avons mentionnées, il serait toutefois intéressant de produire une série d'échantillons dont le dopage varie, afin de voir si l'on peut reproduire avec nos échantillons la forme de la conductivité prédite par Seto, plus particulièrement dans le cas d'un dopage important où le modèle ne souffre pas du problème conceptuel relevé par Overhof.

### 3.2.3 Mesure de Temps de Vol (Time-of-Flight, TOF)

Nous allons décrire ici brièvement la mesure de Temps de Vol, introduite par Spear [Spear69]. Une description complète de l'application de cette technique au  $\mu\text{-Si:H}$ , avec les hypothèses et les différentes précautions à prendre pour en assurer la validité (problème de la constante RC notamment) a été décrite par Wyrsh [Wyrsh96] et Beck [Beck97]. L'importance de la mesure de Temps de Vol réside dans le fait qu'elle permet de mesurer un produit  $\mu^D\tau^D$  dans la même direction de transport que pour les cellules solaires.

Le principe de la mesure est le suivant: une "feuille" de porteurs est créée par une lumière pulsée fortement absorbée (laser pulsé 3 ns à une longueur d'onde de 550 nm) proche de la surface de l'échantillon. En appliquant un champ externe  $E$ , les charges sont séparées: un des types de porteurs est collecté (contact bloquant) sur l'électrode de surface, l'autre type de porteurs traverse l'échantillon. Le temps mis par la feuille de porteurs pour traverser l'échantillon d'épaisseur  $d$  est appelé temps de transit  $\tau_T$ . De ce temps de transit on déduit la mobilité de dérive  $\mu_n^D$  des électrons

$$\mu_n^D = \frac{d}{t_T E} = \mu_n^o \frac{n_f}{n_f + n_t} \quad (3.12)$$

où  $\mu_n^o$  est la mobilité de bande (porteur libre),  $n_f$  la densité d'électrons libres et  $n_t$  la densité d'électrons piégés (de même on déduit la mobilité des trous  $\mu_p^D$  en remplaçant dans la formule  $n$  par  $p$ ). En intégrant le courant de transit par rapport au temps on obtient la charge totale collectée ( $Q$ ); si l'on mesure celle-ci pour des tensions appliquées croissantes, elle augmente avec la tension (les porteurs ont moins de chance d'être capturés) et finalement sature. La formule de Hecht [Hecht32] permet alors d'extraire le produit mobilité de dérive  $\times$  temps de piégeage profond des porteurs totaux  $\mu^D\tau^D$  de la courbe  $Q(V)$ , qui mesure le déplacement moyen des porteurs dans un champ électrique ( $x = \mu^D\tau^D E$ ). Pour l'a-Si:H on montre que: (1) le produit  $\mu_{n,p}^D\tau_{n,p}^D$  peut être identifié au produit  $\mu_{n,p}^o\tau_{n,p}$  (mobilité de bande  $\times$  temps de piégeage profond des porteurs libres) et (2) formellement le temps de piégeage profond des porteurs libres,  $\tau_{n,p}$  est identique au temps de recombinaison  $\tau_{n,p}^R$  (équations (1.7) et (1.8)) lorsque l'on néglige les émissions thermiques [Beck93]. Comme la mesure TOF est une mesure sans illumination, le produit  $\mu\tau$  (que nous appellerons ici mobilité  $\times$  temps de vie) déduit n'est toutefois pas identique au produit  $\mu^o\tau^R$  déduit d'une mesure faite sous illumination, les occupations des défauts profonds étant différentes (voir § 1.3).

En résumé pour le  $\mu\text{-Si:H}$  (à nouveau cf. [Beck97])

1. Le transport est divisé en une partie dominée par la dérive (joints de grains) et une partie dominée par la diffusion (cristallites) (voir également [Wyrsh98]).

2. Le rapport des mobilités électron-trou ( $\mu_n^D/\mu_p^D$ ) vaut environ 2, contrairement au cas amorphe où ce rapport vaut environ 100. Deux explications sont envisageables: d'une part le transport est gouverné par les cristallites et le rapport de 2 est dû à la différence des masses effectives des porteurs, comme pour le c-Si; d'autre part le transport est équivalent au transport a-Si:H, mais la dissymétrie des queues de bandes (qui induit la dissymétrie des mobilités de dérive par  $n_1$ , équation (3.12)) est plus faible ou les queues de bandes sont inexistantes. Cette dernière hypothèse est supportée par les résultats de Willeke [Willeke82] et de Spear [Spear83] qui suggèrent que l'ordre apporté par la phase cristalline est suffisant pour délocaliser une bonne partie des états proches du seuil de mobilité  $E_c$  de l'a-Si:H, particulièrement pour le  $\mu$ c-Si:H non dopé où la queue de bande de conduction est pratiquement inexistante. Ils observent aussi qu'un dopage (de type  $<n>$  ou  $<p>$ ) accroît cette queue de bande. Les mobilités des électrons sont également légèrement plus élevées (facteur  $\approx 2$  à 3) dans le  $\mu$ c-Si:H que dans l'a-Si:H.

3. Les produits  $\mu\tau$  ne sont pas significativement plus grands que pour le cas de l'a-Si:H.

concentration [%]	$\mu_n^D$ [cm <sup>2</sup> /Vs]	$\mu_p^D$ [cm <sup>2</sup> /Vs]	$\mu_n^D/\mu_p^D$
1.25	2.850	1.080	2.64
2.5	1.470	1.020	1.44
5	1.240	0.411	3.02
7.6	0.910	0.011	81.98

Table 3.2 Mobilités de dérive des électrons  $\mu_n^D$  et des trous  $\mu_p^D$  mesurées par TOF en fonction de la concentration de silane ( $(\text{SiH}_4/(\text{SiH}_4+\text{H}_2))$ ) pour la série en dilution (l'échantillon à 7.6% est amorphe). Le rapport des mobilités est aussi indiqué.

Nous n'allons pas dans le cadre de ce travail approfondir la méthode TOF, nous allons par contre utiliser les résultats obtenus pour nos séries afin de compléter l'image du  $\mu$ c-Si:H que nous essayons de former.

Pour notre série en dilution, la mobilité de dérive mesurée à température ambiante montre à la fois pour les électrons et pour les trous des valeurs qui augmentent avec la diminution de la concentration (voir table 3.2). Il y a un facteur 3.1 entre les mobilités des électrons et un facteur 98 pour les mobilités des trous. L'augmentation des mobilités est liée à la structure du matériau qui devient microcristallin avec l'augmentation de la dilution.

L'échantillon à 7.6% étant amorphe, on retrouve la dissymétrie des queues de bandes de l'a-Si:H, avec un rapport  $\mu_n^D/\mu_p^D$  de l'ordre de 80.

Pour notre série en puissance n° 1, le produit mobilité x temps de vie des électrons reste approximativement constant pour toutes les puissances (voir figure 3.7), avec une mobilité de dérive d'environ  $2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Le produit mobilité x temps de vie des trous par contre décroît avec la puissance; la mobilité de dérive n'est dans ce cas là pas mesurable, la collection n'étant pas complète à des tensions suffisamment faibles pour éviter les problèmes RC. La décroissance du produit  $\mu_p\tau_p$  alors que le produit  $\mu_n\tau_n$  reste constant est difficile à expliquer, divers phénomènes pouvant entrer en jeu. Nous pouvons éliminer un effet de la structure; par contre l'augmentation d'un facteur 10 de la densité de défauts profonds, associée à l'augmentation de l'énergie d'activation avec la puissance pourrait être à l'origine des observations faites sur ces produits  $\mu\tau$ . En effet, en se déplaçant le niveau de Fermi change l'occupation des défauts profonds (occupation sans illumination), changeant les taux de capture et/ou de recombinaison. Dans le silicium amorphe, une telle augmentation de l'énergie d'activation aurait comme conséquence une conversion des liaisons pendants chargées négativement ( $D^-$ ) en liaisons pendants neutres ( $D^0$ ), diminuant légèrement  $\tau_n$  et augmentant  $\tau_p$  ([Street83], [Beck93]). Ce n'est pas tout à fait ce que l'on observe, mais nous verrons au chapitre 5 qu'un autre phénomène vient s'ajouter à l'augmentation de la densité de défauts.

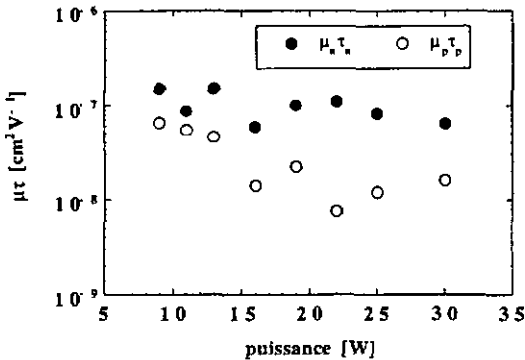


Figure 3.7 Produits mobilité x temps de vie pour les électrons,  $\mu_n\tau_n$  (cercles pleins), et pour les trous,  $\mu_p\tau_p$  (cercles vides), en fonction de la puissance mesurés par TOF (série en puissance n° 1).

Remarquons encore que l'on ne peut comparer directement les mesures  $\sigma_{\text{dark}}$  et TOF, la première mesurant un produit mobilité x densité de porteurs, la seconde une produit mobilité x temps de vie. L'évaluation de l'effet de l'anisotropie morphologique (direction de croissance préférentielle) sur le transport est donc malheureusement impossible dans ce cadre.

### 3.3 Transport sous illumination

Le transport sous illumination diffère du transport "dans le noir" par le changement apporté par l'énergie lumineuse aux occupations des états situés dans la bande interdite et par la génération de paires électron-trou libres si l'énergie lumineuse est plus grande que l'énergie de "gap". Dans ce travail nous allons nous borner à étudier le transport hors équilibre (soit sous illumination) mais en régime stationnaire. Nous allons utiliser la mesure de la photoconductivité ( $\sigma_{\text{photo}}$ ) pour accéder au produit  $\mu^0\tau^R$  des porteurs majoritaires et la mesure de la longueur ambipolaire ( $L_{\text{amb}}$ ) pour le produit  $\mu^0\tau^R$  des porteurs minoritaires. Nous allons consacrer un chapitre entier (chapitre 4) à  $L_{\text{amb}}$  et à la méthode de mesure qui permet de l'évaluer, la méthode SSPG (Steady State Photocarrier Grating), afin d'analyser si les conditions de validité de cette technique sont toujours satisfaites pour le  $\mu\text{-Si:H}$ . Mais commençons par définir ces deux méthodes, pour lesquelles nous avons utilisé comme source de lumière un laser Krypton (647 nm) continu.

#### 3.3.1 Photoconductivité ( $\sigma_{\text{photo}}$ )

La photoconductivité est une mesure de la conductivité sous illumination. Elle peut être exprimée, avec la seule hypothèse d'une conduction par les états étendus au-dessus du seuil de mobilité et en extrapolant du cas cristallin [Sze83], comme

$$\sigma = q(\mu_n^0 n_f + \mu_p^0 p_f) \quad (3.13)$$

qui n'est rien d'autre que la formule (3.4), à la différence toutefois qu'ici  $n_f$  et  $p_f$  sont les densités de porteurs libres générés de façon thermique et par illumination. Si le semiconducteur est de type  $\langle n \rangle$  ou  $\langle p \rangle$  ( $n_f \gg p_f$  ou  $p_f \gg n_f$ ), alors  $\sigma$  mesure le produit mobilité  $\times$  densité des porteurs libres majoritaires. Il faut toutefois rester attentif au fait que sous illumination l'occupation des défauts se trouvant dans la bande interdite n'est pas la même que sans illumination. La densité de porteurs libres sous illumination va être différente de la densité existant sans illumination, non seulement grâce à la présence d'une énergie lumineuse mais également grâce à un équilibre génération-recombinaison/capture différent, dû à l'occupation différente des défauts dans la bande interdite.

La première observation faite pour les échantillons microcristallins est, comme nous l'avons déjà vu, un  $\sigma_{\text{dark}}$  élevé comparé à l'a-Si:H; cela signifie que le photogain des échantillons  $\mu\text{-Si:H}$  ( $\sigma_{\text{photo}} / \sigma_{\text{dark}}$ ) est plus faible que celui du silicium amorphe. Bien souvent nous ne pouvons simplement négliger la valeur de  $\sigma_{\text{dark}}$  dans la mesure de  $\sigma$  comme il est d'usage pour l'a-Si:H. Dans toutes les mesures de conductivité présentées dans ce travail nous avons évalué la photoconductivité ( $\sigma_{\text{photo}}$ ), c'est à dire la conductivité mesurée sous illumination, de laquelle nous avons soustrait la conductivité mesurée sans illumination.

La seconde observation faite pour le  $\mu\text{-Si:H}$  est la dépendance en loi de puissance de la photoconductivité en fonction de la génération, de façon tout à fait similaire à l'a-Si:H (voir figure 3.8). Si nous définissons  $\gamma$  comme [Rose63]:

$$\sigma_{\text{photo}} \propto G^{\gamma} \quad (3.14)$$

avec  $G$  le taux de génération  $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ , alors  $\gamma_{\mu\text{-Si:H}}$  est compris entre 0.5 et 0.85, à comparer avec  $\gamma_{\text{a-Si:H}}$  compris entre 0.75 et 0.9 [Sauvain92]. Nous présenterons au chapitre 6 une hypothèse plausible pour expliquer cette différence, hypothèse basée sur la différence existant au niveau des queues de bandes pour ces deux matériaux.

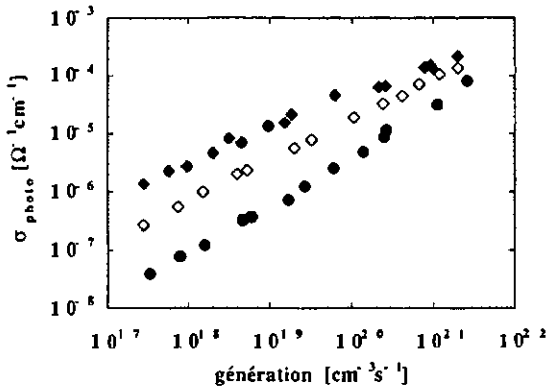


Figure 3.8 Lois de puissance typiques pour la photoconductivité en fonction du taux de génération pour nos échantillons  $\mu\text{-Si:H}$ .

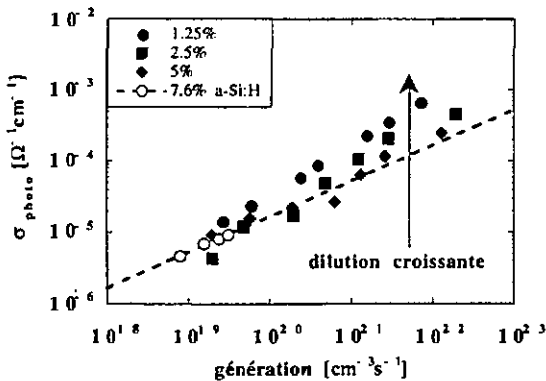


Figure 3.9 Photoconductivité de la série en dilution en fonction de la génération. L'échantillon de concentration 7.6%  $[\text{SiH}_4]/([\text{SiH}_4]+[\text{H}_2])$ , amorphe, n'a été mesuré que pour de basses intensités afin d'éviter une dégradation induite par la lumière; la ligne tirée représente la loi de puissance de cet échantillon.

En introduisant les temps de recombinaison  $\tau_n^R$  pour les électrons et  $\tau_p^R$  pour les trous (équations (1.5) et (1.6)), temps de recombinaison qui tiennent compte de tous les processus par tous les centres de recombinaison existants dans le cas stationnaire ( $G=R$ ), nous avons, à partir de l'équation (3.13)

$$\sigma_{\text{photo}} = qG(\mu_n^0 \tau_n^R + \mu_p^0 \tau_p^R) \quad (3.15)$$

La photoconductivité est donc une mesure du produit  $\mu^0 \tau^R$  des porteurs majoritaires.

Si nous examinons maintenant la photoconductivité pour nos trois séries, nous retrouvons tout d'abord l'effet du passage de l'amorphe au microcristallin dans la série en dilution, avec une augmentation de  $\sigma_{\text{photo}}$  jusqu'à un facteur 4 (voir figure 3.9) suivant l'intensité lumineuse utilisée.

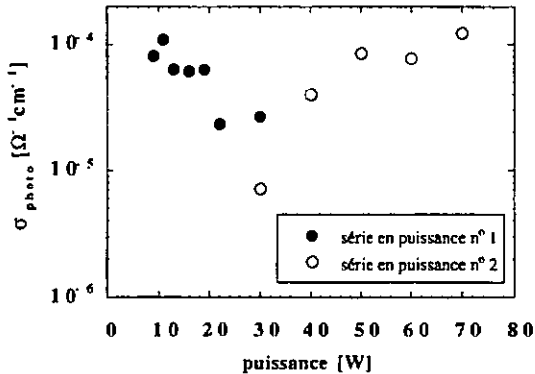


Figure 3.10 Photoconductivité en fonction de la puissance (séries en puissance n°s 1 et 2). Les mesures ont été faites à une intensité de  $20 \text{ mWcm}^{-2}$ , ce qui correspond à une génération d'environ  $1.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ . L'échantillon déposé à 20 watts de la série en puissance 2, amorphe, n'est pas représenté.

Pour les séries en puissance n°s 1 et 2, les mesures de  $\sigma_{\text{photo}}$  en fonction de la puissance (figure 3.10) suivent le comportement de  $\sigma_{\text{dark}}$ . Nous avons omis de représenter l'échantillon amorphe, déposé à 20 watts, qui dégrade sous la lumière (l'échantillon déposé à 40 watts est lui stable pour l'intensité lumineuse utilisée). Pour la série en puissance n° 1 on observe une décroissance (facteur d'environ 5) de  $\sigma_{\text{photo}}$  avec l'augmentation de la puissance. Comme pour  $\sigma_{\text{dark}}$  et pour les produits  $\mu\tau$  évalués par TOF, l'augmentation de la densité de défauts profonds et le déplacement du niveau de Fermi vers le milieu de la bande interdite, en diminuant le temps de vie des porteurs libres, semblent être la raison d'un tel comportement. Pour la série en puissance n° 2 l'observation de l'augmentation de  $\sigma_{\text{photo}}$  (facteur d'environ 20) est également explicable de la même manière que l'augmentation de  $\sigma_{\text{dark}}$  par une densité d'oxygène plus élevée pour les hautes puissances ou par un effet de la structure.

### 3.3.2 Mesure de la longueur de diffusion ambipolaire (SSPG)

La mesure de la longueur de diffusion ambipolaire a été introduite pour la première fois par Smith [Smith78]. Jusque-là l'étude de la diffusion des porteurs libres d'un semiconducteur était limitée aux cas de matériaux extrinsèques, suffisant par exemple à caractériser une jonction p-n. L'usage de matériaux semiconducteurs intrinsèques devenant important, Smith a développé une analyse pour caractériser leurs propriétés de transport stationnaire. En abandonnant les hypothèses justifiées par le caractère extrinsèque du semiconducteur, il a repris les équations du transport, aboutissant à un transport électronique ambipolaire. Dans ce type de transport, les porteurs diffusent ensemble, couplés par un champ électrique local, dont l'extension spatiale est plus faible que la longueur sur laquelle ils diffusent.

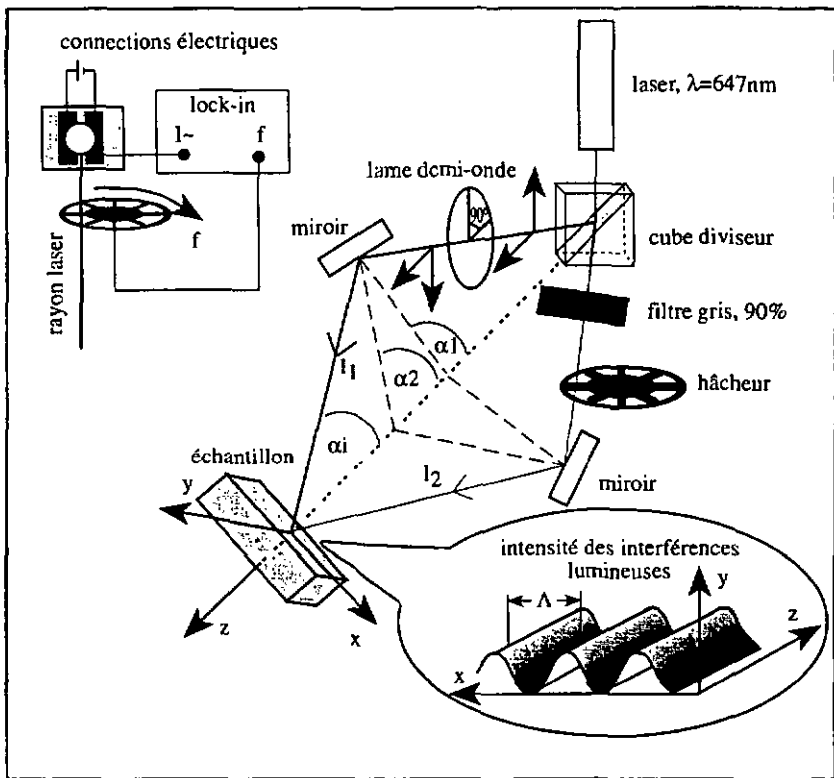


Figure 3.11 Dispositif de la mesure SSPG

Comme nous désirons caractériser le  $\mu\text{-Si:H}$  intrinsèque, nous allons devoir mesurer un transport ambipolaire afin de pouvoir extraire le produit  $\mu\sigma\tau^R$ , comme nous le verrons ci-dessous. Pour les semiconducteurs dont la longueur de diffusion est faible, Ritter [Ritter86, Ritter87, Balberg92] a introduit la technique SSPG (Steady State Photocarrier

Grating) pour mesurer la longueur de diffusion ambipolaire  $L_{amb}$ . Le principe de la mesure est le suivant (voir figure 3.11): un réseau de franges optiques est créé dans l'échantillon par l'interférence de deux rayons laser, par-dessus un fond lumineux continu important. Ce réseau optique donne lieu, par absorption et génération de paires électron-trou, à une densité de porteurs libres sinusoïdale, que l'on suppose constante selon  $z$  et stationnaire. La photoconductivité est mesurée perpendiculairement au réseau, selon la direction  $x$ . En supposant que la dérive est négligeable devant la diffusion (tension nécessaire pour lire le courant plus faible que l'effet de la diffusion), le photocourant extrait va dépendre de l'espacement du réseau ("grating"  $\Lambda$ , varié en changeant l'angle  $\alpha_i$ ) et de la longueur de diffusion des porteurs  $L_{amb}$ . Ce photocourant va être mesuré un fois en présence des franges d'interférences ( $J_{par}$ ) et une fois en l'absence des franges d'interférences ( $J_{perp}$ ). Dans les deux cas il ne dépend pas de l'intensité lumineuse du fond continu (grand faisceau  $I_1$ ) autrement que par l'équilibre stationnaire introduit par celui-ci puisque le petit faisceau ( $I_2$ ) est "haché" et mesuré par la technique "lock-in". Pour pouvoir évaluer la longueur de diffusion ambipolaire à partir de ces deux courants, il faut satisfaire certaines conditions, aussi bien expérimentales que sur le matériau lui-même:

a) Conditions de validité exprimées de façon "intuitive"

1. La première condition est la condition "life-time" pour la diffusion ambipolaire. La condition "life-time" s'exprime de manière générale par l'existence de deux modes de transport dans le matériau, le mode ambipolaire (transport d'une perturbation neutre) et le mode de relaxation diélectrique, auxquels sont associées deux longueurs,  $L_{amb}$  et  $L_{diel}$ . La réponse à une perturbation locale quelconque du matériau est une combinaison linéaire de ces deux modes. Le matériau est dit "life-time" si la perturbation neutre se déplace sur une longueur ( $L_{amb}$ ) supérieure à la longueur sur laquelle prend place la relaxation diélectrique ( $L_{diel}$ ) comme illustré à la figure 3.12. La condition "life-time" pour la diffusion ambipolaire s'exprime alors comme  $L_{amb}^{diffusion} \gg L_{diel}$ : la relaxation diélectrique assure la neutralité locale et les porteurs se déplacent par diffusion sur une longueur  $L_{amb}$  avant de recombiner. (Remarque: il existe de façon similaire une condition "life-time" pour la dérive ambipolaire,  $L_{amb}^{dérive} \gg L_{diel}$ . La dérive ambipolaire est le transport par dérive, sous l'action d'un champ électrique externe, d'une perturbation neutre). Par la suite  $L_{amb}$  fera toujours référence à  $L_{amb}^{diffusion}$ .

2. La deuxième condition est la condition ambipolaire, qui est une condition expérimentale. Il s'agit d'une condition qui exprime le fait que la neutralité locale soit aussi réalisée pour le signal d'excitation particulier qu'est la génération de forme sinusoïdale, soit sur une distance plus faible que le "grating". Il faut donc que  $\Lambda \gg L_{diel}$ . Pratiquement cela signifie que  $\Lambda \approx L_{amb} \gg L_{diel}$ .

Dans le cas de la mesure SSPG on peut se représenter le transport de la façon suivante (voir figure 3.13): sans diffusion la distribution des porteurs est de forme sinusoïdale, la densité des électrons étant la même que la densité des trous. Avec la diffusion des porteurs et avec l'hypothèse d'une longueur de diffusion des électrons supérieure à celle des trous, il y a

création de zones de charge et apparition d'un champ électrique. Celui-ci s'oppose à la diffusion, c'est le phénomène de relaxation. Si la paire électron-trou se déplace par diffusion sur une longueur plus grande que celle sur laquelle le champ électrique agit, alors les conditions de validité de la mesure sont remplies.

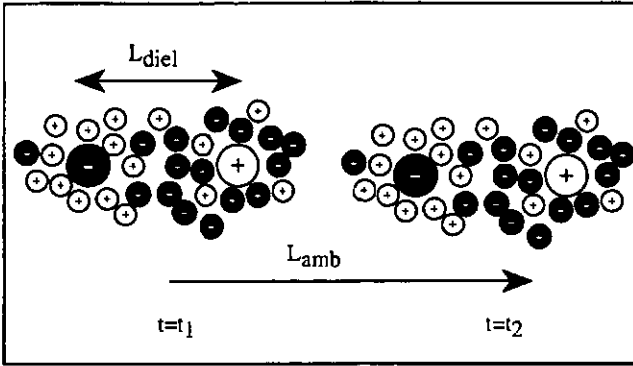


Figure 3.12 Charges environnantes faisant "écran" à une paire électron-trou. La distance sur laquelle la perturbation introduite par la paire est perceptible,  $L_{diel}$ , est plus courte que la distance  $L_{amb}$  sur laquelle cette paire se déplace par diffusion avant de disparaître par recombinaison.

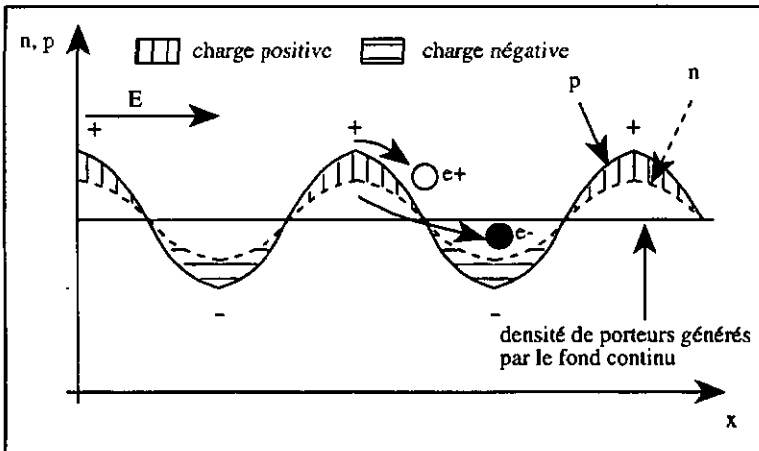


Figure 3.13 Densité des porteurs en présence d'une génération sinusoïdale en supposant une longueur de diffusion des électrons supérieure à la longueur de diffusion des trous.

b) Conditions de validité exprimées de façon "mathématique"

Ces conditions peuvent aussi se discuter de façon mathématique. Pour décrire le transport dans la configuration de la mesure SSPG, il faut résoudre deux équations de courant, une équation de champ et deux équations de continuité. L'hypothèse d'une petite perturbation d'illumination sur un fond continu ( $I_2 \ll I_1$ , voir figure 3.11) permet de rendre ces équations linéaires, aboutissant à une équation différentielle aux valeurs propres du second ordre [Hubin94]. Cette équation admet deux valeurs propres,  $L_1$  et  $L_2$  et sa solution est la somme d'une solution homogène (réponse du système sans excitation lumineuse) et d'une solution particulière (réponse du système avec excitation lumineuse sinusoïdale). En étudiant tout d'abord la solution homogène, soit une solution pour un transport sans perturbation lumineuse, on peut définir la condition "life-time" comme l'existence de deux longueurs, la longueur diélectrique et la longueur de diffusion et  $L_1=L_{diel}$ ,  $L_2=L_{amb}$ : la réponse quelconque du matériau à une petite perturbation imposée localement est une combinaison linéaire du mode ambipolaire et du mode diélectrique. La condition "life-time" en diffusion est alors exprimée comme  $L_{amb} > L_{diel}$ : la perturbation se propage sur  $L_{amb}$  mais elle est neutre. La condition "life-time" en diffusion n'assure pourtant pas la neutralité pour la solution particulière; il faut une condition supplémentaire, soit  $\Lambda \gg L_{diel}$  pour assurer cette dernière.

c) Graphe de Bolberg ("Bolberg Plot")

Si les conditions ci-dessus sont remplies et si de plus il existe une densité d'états localisés dans la bande interdite (dont la forme explicite n'est pas nécessaire) on montre, en utilisant les relations d'Einstein et la loi de puissance de la photoconductivité [Ritter87], que

$$\beta = \frac{J_{par}}{J_{perp}} = 1 - \left[ 2\Phi / \left( 1 + \frac{4\pi^2 L_{amb}^2}{\Lambda^2} \right)^2 \right] \quad (3.16)$$

avec  $\Phi = \gamma \gamma_0^2$ ,  $\gamma_0$  exprimant la qualité optique du réseau et  $\gamma$  l'exposant de la loi de puissance de la photoconductivité en fonction de la génération (équation (3.14)). Un graphe de  $1/\Lambda^2$  en fonction de  $\sqrt{2/(1-\beta)}$ , appelé graphe de Balberg ("Balberg-plot"), doit donner une relation linéaire dont l'ordonnée à l'origine permet d'évaluer  $L_{amb}$ . Toute déviation de cette droite incite à douter de la validité de la mesure. L'observation d'une droite n'est toutefois pas suffisante pour assurer que la longueur mesurée est  $L_{amb}$  et non pas  $L_{diel}$ . Comme preuve on doit vérifier que la longueur mesurée ne varie pas avec l'intensité, contrairement à  $L_{diel}$  ( $L_{diel}^2 \propto \epsilon/\sigma_{photo}$ ) [Shah89]. Comme nous avons observé une loi de puissance pour la photoconductivité et comme la forme de la densité de défauts dans la bande interdite n'a pas d'importance, à priori la méthode SSPG s'applique sans problème aux échantillons  $\mu\text{-Si:H}$ . Nous allons voir dans le chapitre suivant que cela n'est pas toujours le cas.

En utilisant les temps de recombinaison  $\tau_n^R$  et  $\tau_p^R$  (équations (1.5) et (1.6)) alors

$$L_{amb}^2 = \frac{kT}{q} \frac{\mu_n^0 \tau_n^R \cdot \mu_p^0 \tau_p^R}{\mu_n^0 \tau_n^R + \mu_p^0 \tau_p^R} C \quad (3.17)$$

avec  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température,  $q$  la charge élémentaire et  $C$  une constante entre 1 et 2 [Shah93]. Lorsque le semiconducteur est de type  $\langle n \rangle$  ou  $\langle p \rangle$ ,  $L_{amb}$  mesure le produit  $\mu^{\sigma} \tau^R$  des porteurs minoritaires. Si une loi de puissance est observée pour le carré de  $L_{amb}$  en fonction de la génération

$$L_{amb}^2 \propto G^{\lambda} \quad (3.18)$$

$C$  devient  $C=1+\lambda+\gamma$ .

*d) Le paramètre  $b$*

Pour le  $\mu\text{-Si:H}$ , nous pouvons aussi évaluer le paramètre  $b$  introduit pour l'a-Si:H [Pipoz92, Hubin95], qui reflète la position du niveau de Fermi par rapport au milieu de la bande interdite. Pour un matériau de type  $\langle n \rangle$   $b$  peut être exprimé comme

$$b = \frac{\mu_n^0 n_f}{\mu_p^0 p_f} \quad (3.19)$$

De manière plus générale, à l'aide des équations (3.15) pour la photoconductivité et (3.17) pour la longueur ambipolaire:

$$\frac{b}{(b+1)^2} = \frac{L_{amb}^2 q^2 G}{kT \sigma_{photo} C} \quad (3.20)$$

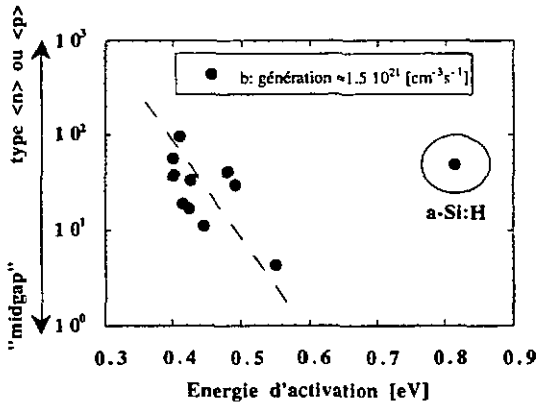


Figure 3.14 Décroissance du paramètre  $b$  en fonction de la croissance de l'énergie d'activation pour différents échantillons microcristallins. La ligne tirée n'est qu'un guide pour les yeux.

Il faut préciser ici qu'aucun modèle de recombinaison n'a été introduit pour évaluer les équations (3.16) à (3.20); nous pouvons donc évaluer  $L_{amb}$ ,  $\sigma_{photo}$  et  $b$  sans autre restriction que celles mentionnées précédemment.

En supposant que la mesure de  $L_{amb}$  est valide (comme nous le verrons dans le chapitre suivant), la comparaison de  $b$  avec l'énergie d'activation de nos échantillons  $\mu\text{-Si:H}$  démontre que  $b$  reflète bien la position du niveau de Fermi dans la bande interdite (figure 3.14).

### 3.4 Conclusions

Dans ce chapitre nous avons étudié le transport électronique dans le  $\mu\text{-Si:H}$  avec et sans illumination. La mesure de la conductivité ( $\sigma_{dark}$ ) sur une série en dilution de silane par l'hydrogène a mis en évidence la transition de l'a-Si:H au  $\mu\text{-Si:H}$ . Pour les séries en puissance, l'explication du comportement de la conductivité tient compte d'une part d'une quantité de défauts profonds qui augmente avec la puissance de dépôt et d'autre part de l'incorporation d'oxygène dans les couches ainsi que de l'effet de la structure.

Nous avons ensuite introduit le modèle de Seto qui suppose que les joints de grains sont des pièges pour les porteurs et qu'ils donnent lieu à une barrière de potentiel. En évaluant la mobilité et la conductivité, Seto montre alors que celles-ci sont activées de façon thermique. Une évaluation des différentes densités en jeu nous permet d'émettre quelques doutes théoriques sur ce modèle. Toutefois, plusieurs auteurs l'ayant appliqué avec succès, nous suggérons que les structures observées dans les échantillons rugueux, qui sont en fait dix fois plus grandes que la taille des cristallites évaluées par Rayons-X, permettent peut-être de réconcilier modèle et densités évaluées.

Les mesures du transport en configuration sandwich obtenues à partir de TOF ont montré que les valeurs des paramètres du transport du  $\mu\text{-Si:H}$  sont un peu plus élevées que celles de l'a-Si:H: la mobilité de dérive des électrons, mesurée pour les échantillons de la série en dilution, augmente d'un facteur 3 environ entre l'a-Si:H et le  $\mu\text{-Si:H}$ . Par contre, le rapport des mobilités de dérive des électrons et des trous passe d'environ 100 (a-Si:H) à environ 2 ( $\mu\text{-Si:H}$ ), indiquant soit un transport dominé par les cristallites, soit un transport dominé par la phase amorphe, mais celle-ci avec une densité d'états dans les queues de bandes plus faible. Les produits mobilité x temps de vie évalués pour la série en puissance n° 1 restent encore incompréhensibles à ce stade.

Pour déterminer le transport sous illumination, nous avons évalué la photoconductivité de différents échantillons  $\mu\text{-Si:H}$ . Elle présente des lois de puissance en fonction de la génération équivalente à celles de l'a-Si:H. La série en dilution montre à nouveau que le  $\mu\text{-Si:H}$  possède un transport électronique légèrement supérieur (jusqu'à un facteur 4 suivant l'intensité lumineuse) au transport électronique de l'a-Si:H. Pour les séries en puissance, les tendances observées pour  $\sigma_{photo}$  sont les mêmes que pour  $\sigma_{dark}$ .

Nous avons ensuite discuté la mesure SSPG et défini quels critères le matériau doit remplir pour pouvoir en déduire la longueur de diffusion ambipolaire. De  $L_{amb}$  et  $\sigma_{photo}$  nous avons tiré le paramètre  $b$  qui permet d'évaluer la position du niveau de Fermi dans la bande d'énergie interdite.

Les résultats obtenus pour les séries en puissance mettent particulièrement en évidence les problèmes de l'étude des échantillons  $\mu\text{-Si:H}$ . Pour étudier le transport électronique en fonction de la structure des échantillons, il faut être capable de produire des couches qui varient morphologiquement, tout en ayant une densité de défauts et une densité d'oxygène incorporé qui restent semblables, sinon le déplacement du niveau de Fermi d'un échantillon à l'autre, ne permettra plus de corréler directement le transport et la structure.

Il nous reste maintenant à étudier de plus près les conditions de validité de la mesure SSPG pour notre  $\mu\text{-Si:H}$ . Comme nous allons le voir et contrairement à ce que l'on pouvait penser après l'introduction faite dans ce chapitre, ces conditions ne sont pas remplies de façon si évidente.

MESURE SSPG APPLIQUEE AU  $\mu\text{c-Si:H}$

*"Savoir où l'on veut aller, c'est très bien; mais il faut encore montrer qu'on y va."  
Emile Zola (1840-1902)*

4.1 Introduction

Comme nous venons de le voir au chapitre 3, l'évaluation de la longueur ambipolaire à partir des mesures SSPG requiert certaines conditions afin d'être valide. Dans les matériaux "life-time", dépendant des conditions expérimentales, la condition ambipolaire peut être remplie ou non alors que dans les matériaux qui ne sont pas "life-time" elle ne l'est jamais. Pour un matériau "life-time" sous conditions ambipolaires, le graphe de Balberg donne une droite dont l'ordonnée à l'origine permet d'évaluer  $L_{amb}$ ; toute déviation de cette droite incite à douter de la validité de la mesure. Le problème pour le  $\mu\text{c-Si:H}$  est justement l'apparition, dans la plupart des mesures, de déviations par rapport aux droites attendues, comme illustré à la figure 4.1.

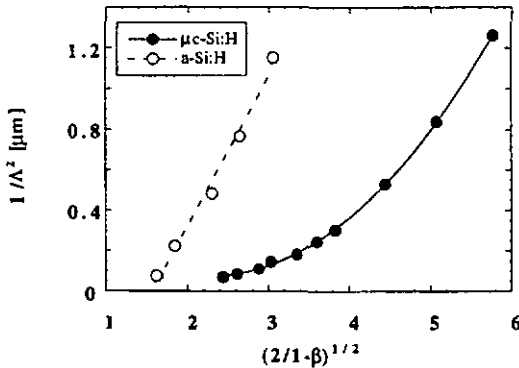


Figure 4.1 Mesures SSPG d'une couche amorphe, qui donnent une droite dans le graphe de Balberg, et d'une couche microcristalline qui donnent une courbe. Les couches ayant été mesurées dans des conditions différentes, les valeurs ne peuvent être comparées: il ne s'agit ici que de se rendre compte des déviations par rapport à la droite qui peuvent apparaître pour le  $\mu\text{c-Si:H}$ .

Dans ce chapitre nous allons montrer que la mesure SSPG reste malgré tout valable pour le  $\mu\text{-Si:H}$ . Nous pourrions donc utiliser cette méthode pour étudier le transport sous illumination des porteurs minoritaires dans la direction perpendiculaire à la direction de croissance du matériau.

Nous allons tout d'abord démontrer (§ 4.2) que la conductivité élevée du  $\mu\text{-Si:H}$ , la prédominance de la dérive des porteurs libres (due au champ électrique appliqué pour la mesure) sur leur diffusion, la diffusion optique interne et de surface ainsi que la dégradation induite par la lumière du matériau ne sont pas des raisons à envisager pour expliquer les déviations observées. Par contre il faudra dans un premier temps tenir compte de l'absorption optique non uniforme en épaisseur, de l'effet de la recombinaison de surface et de l'hypothèse d'une longueur diélectrique supérieure à la longueur de diffusion (§ 4.3). Malgré cela, nous montrerons qu'il est toujours possible d'évaluer  $L_{\text{amb}}$ , soit sur les parties du graphe de Balberg qui sont des droites soit en augmentant l'intensité lumineuse afin de rejoindre le régime ambipolaire. L'évaluation de  $L_{\text{amb}}$  pour toute une série d'échantillons nous permettra d'évaluer une longueur ambipolaire moyenne de l'ordre de  $3 \times 10^{-5}$  cm. Un transport qui n'est plus quasi neutre pour certaines conditions expérimentales semble être la seule explication des déviations observées, explication supportée par les mesures TOF.

La mesure de  $L_{\text{amb}}$  pour la série en dilution permettra de connaître le comportement de la longueur de diffusion (transport des porteurs libres minoritaires) lorsqu'on passe d'un matériau amorphe à un matériau microcristallin. Pour les séries en puissance  $n^{\text{os}}$  1 et 2 nous évaluerons les effets d'une densité de défauts croissante et d'une variation de la structure du matériau sur cette longueur ambipolaire.

## 4.2 Hypothèses à éliminer pour l'explication de la courbure dans le graphe de Balberg

### 4.2.1 Un effet de la conductivité élevée

Le premier problème lors de la mesure de  $L_{\text{amb}}$  pour des échantillons  $\mu\text{-Si:H}$  est le photogain réduit (pour certains échantillons et certaines intensités jusqu'à environ 1) par rapport au photogain de l'a-Si:H (photogain supérieur à 100 pour des intensités de quelques  $\text{mW/cm}^2$ ). Le cas de la série en dilution illustre parfaitement cette différence (voir figure 4.2).

Avec l'analogie des résistances en série (circuit équivalent [Ritter87] pour modéliser la variation sinusoïdale de la densité de porteurs, voir figure 4.3), l'effet d'une conductivité sans illumination ( $\sigma_{\text{dark}}$ ) importante est facilement compréhensible: la modélisation du système se fait par la mise en parallèle de la résistance représentant la conductivité sans illumination ( $R_{\text{dark}}$ ) et des résistances représentant la modulation de la densité des porteurs libres due à la photoconductivité ( $R_{\text{sin}}$ ). Si la conductivité est faible par rapport à la photoconductivité, nous avons la situation illustrée à la figure 4.4 a): l'effet de la modulation des porteurs dans la mesure du courant  $J_{\text{par}}$  est importante. Si la conductivité est importante par rapport à la photoconductivité, nous sommes dans la situation illustrée à la figure 4.4 b): dans le cas extrême la modulation est court-circuitée et quel que soit l'espacement du réseau (i.e. quelle que soit la valeur des résistances de la variation sinusoïdale) le courant  $J_{\text{par}}$  reste constant et de

l'ordre de  $J_{\text{perp}}$ ;  $\beta$  ne varie donc pas avec la variation de  $\Lambda$ . Avec les conditions "life-time" et ambipolaire (§ 3.3.2), l'équation (3.16) devient

$$\beta = \frac{J_{\text{par}}}{J_{\text{perp}}} = 1 - \left[ 2\Phi / \left( 1 + \frac{4\pi^2 L_{\text{amb}}^2}{\Lambda^2} \right)^2 \right] \frac{\sigma(I_1)}{\sigma(I_1) + \sigma_{\text{dark}}} \quad (4.1)$$

avec  $\sigma(I_1)$  la photoconductivité due à l'illumination du fond continu (grand faisceau). L'évaluation de  $L_{\text{amb}}$  reste donc inchangée, seule la pente de la droite du graphe de Balberg est modifiée, mais cette modification ne dépend pas de  $\Lambda$ . Remarquons toutefois que pour les espacements du réseau les plus petits la variation de  $\beta$  en fonction de  $\Lambda$  est très faible et dans certains cas, il faut même renoncer à mesurer  $\beta$  pour ces valeurs de  $\Lambda$ , l'erreur sur la mesure devenant trop importante.

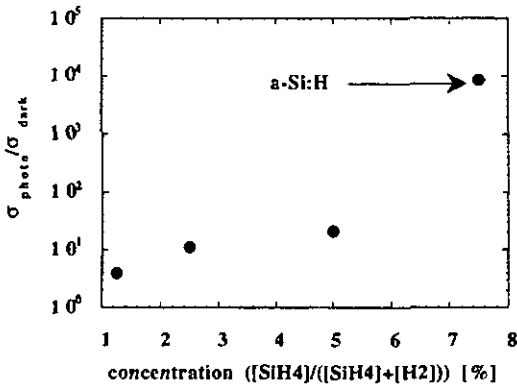


Figure 4.2 Photogain mesuré sur le montage expérimental SSPG pour la série en dilution, pour une illumination d'environ  $150 \text{ mW/cm}^2$  ( $G \approx 1.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ ).

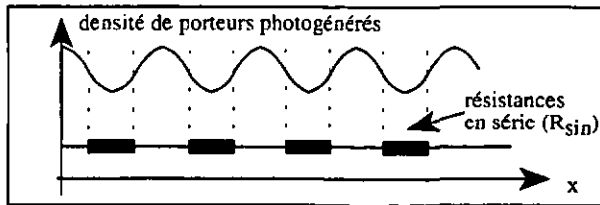


Figure 4.3 Analogie des résistances en série selon Ritter [Ritter87] pour modéliser la densité sinusoidale de porteurs photogénérés. Le système de référence est pris comme à la figure 3.11.

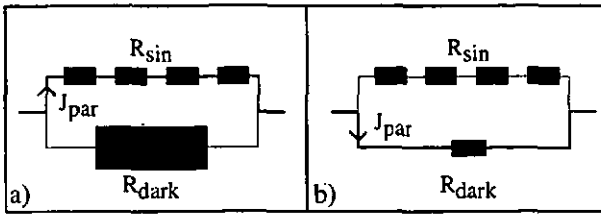


Figure 4.4 a) Modélisation des conductivités par des résistances dans le cas d'une modulation selon  $x$  photogénérée ( $R_{\text{sin}}$ ) avec une conductivité ( $R_{\text{dark}}$ ) faible par rapport à la photoconductivité.  
 b) Modélisation des conductivités par des résistances dans le cas d'une modulation selon  $x$  photogénérée avec une conductivité forte par rapport à la photoconductivité.

Ce faible photogain rend donc l'évaluation de  $L_{\text{amb}}$  plus difficile en réduisant la variation de  $\beta$  en fonction de l'espacement du réseau (voir figure 4.5). La mesure devient moins sensible et beaucoup plus difficile à effectuer, mais selon Ritter [Ritter87] les résultats sont toujours corrects. L'hypothèse d'un effet de la conductivité sans illumination pour expliquer la courbure observée dans le graphe de Balberg est donc à rejeter.

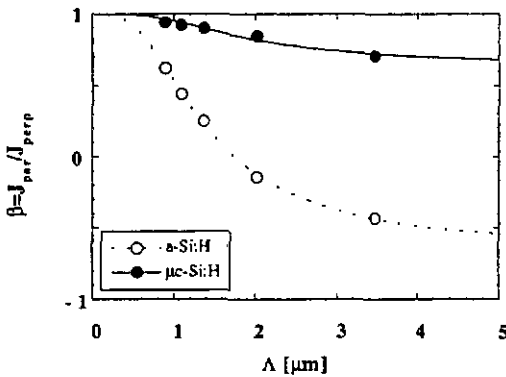


Figure 4.5 Variation typique de  $\beta$  en fonction de l'espacement du réseau  $\Lambda$  (génération  $\approx 4 \times 10^{20} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ ) pour un échantillon microcristallin (variation faible, de l'ordre de 25% par rapport à la valeur initiale) et, en comparaison, pour un échantillon amorphe (variation importante, de plus de 100%). Les lignes pleine et tirée sont des ajustements ("fits") à l'équation (4.1).

#### 4.2.2 Une prédominance de la dérive sur la diffusion

L'hypothèse d'une dérive (due à l'application d'un champ externe pour la mesure du courant) plus importante que la diffusion, remplaçant le transport ambipolaire par diffusion

par un transport ambipolaire par dérivation (§ 3.3.2) peut elle aussi être facilement exclue. En effet,  $\beta(\Lambda)$  ne varie pas avec la tension appliquée lors de la mesure, ce qui exclut le cas de la dérivation [Sauvain90].

En mesurant  $\beta$  autour de la tension de 7 volts, tension équivalente à celle utilisée pour lire le courant lors des mesures pour les échantillons amorphes, on peut conclure que pour cette gamme de tensions la dérivation ne prédomine pas sur la diffusion dans les échantillons  $\mu\text{-Si:H}$  (figure 4.6). Le champ critique à partir duquel la dérivation prédomine sur la diffusion a été évalué comme [Sauvain92]

$$E_c = \frac{kT}{q} \frac{1}{L_{\text{amb}}} \quad (4.2)$$

Si  $L_{\text{amb}} \approx 3 \times 10^{-5}$  cm, comme évalué dans le  $\mu\text{-Si:H}$  (voir plus loin), alors la tension critique  $V_c$  est de l'ordre de 40 V (espace entre les contacts de 0.5 mm), soit supérieure aux 7 volts utilisés. Il faudrait à ce stade vérifier systématiquement pour tous les échantillons mesurés la variation de  $\beta$  en fonction de la tension. Nous ne l'avons pas fait pour chaque couche, mais nous en avons fait un échantillonnage nous permettant d'affirmer que jusqu'ici nous n'avons jamais observé de variation de  $\beta$  pour les tensions mentionnées ci-dessus. L'hypothèse de la prédominance du transport par dérivation sur le transport par diffusion pour expliquer la courbure observée dans le graphe de Balberg peut donc raisonnablement être rejetée.

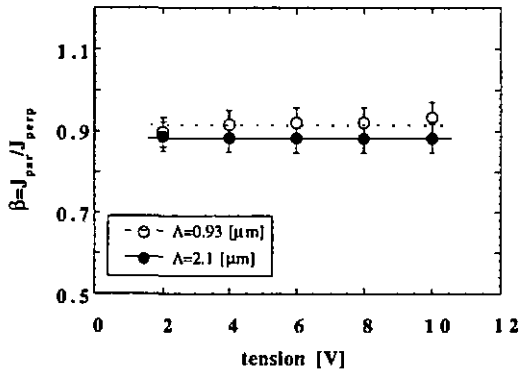


Figure 4.6 Absence de variation du paramètre  $\beta$  pour un échantillon  $\mu\text{-Si:H}$  en fonction de la tension pour deux espacements ( $\Lambda$ ) de réseau différents. La tension a été variée autour de 7 volts, tension utilisée pour la mesure de  $L_{\text{amb}}$  de l'a-Si:H (champ électrique négligeable devant la diffusion) et la déviation maximale observée est de 5%. L'erreur sur les mesures a été évaluée à 4% par Sauvain [Sauvain92]. L'absence de variation indique que l'hypothèse de la prédominance de la dérivation sur la diffusion pour expliquer la courbure observée dans le graphe de Balberg est à rejeter.

### 4.2.3 Un effet de la diffusion optique

Nous avons vu au chapitre 2 que les échantillons microcristallins ont parfois une apparence laiteuse qui traduit une rugosité de surface plus élevée que dans le cas du silicium amorphe. Ces échantillons rugueux donnent lieu à une importante réflexion diffuse dans la région de la lumière visible et dans l'ultraviolet [Beck97]. Il est donc légitime de se demander si cette réflexion diffuse (en modifiant l'absorption) ne varie pas en fonction de l'angle d'incidence  $\alpha_i$  et si elle n'est pas ainsi à l'origine de la courbure observée dans le graphe de Balberg.

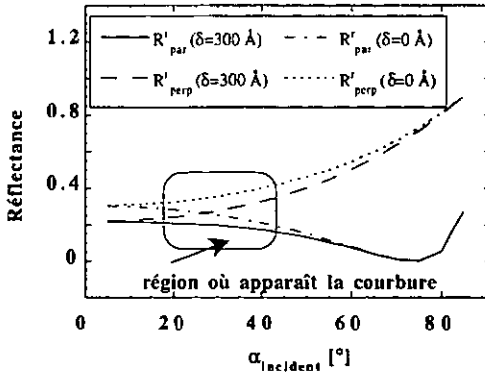


Figure 4.7 Réflectance en fonction de l'angle d'incidence des rayons laser, calculée pour une polarisation parallèle (par) et perpendiculaire (perp), dans le cas d'une rugosité de surface moyenne de 300 Å (correspondant aux rugosités de surface maximales évaluées au chapitre 2) et dans le cas d'une surface parfaitement plane.

Filiński [Filiński72] a montré, avec l'hypothèse d'une distribution de la rugosité de surface de forme gaussienne, que la réflectance dans le cas d'une surface rugueuse vaut

$$R^r = R^s \exp \left[ - \left( \frac{4\pi\delta n_0}{\lambda_0} \cos(\alpha_i) \right)^2 \right] \quad (4.3)$$

avec  $R^s$  la réflectance spéculaire d'une surface parfaitement plane,  $n_0$  l'indice de réfraction de l'air ( $n_0 \approx 1$ ),  $\lambda_0$  la longueur d'onde dans le vide et  $\delta$  la valeur r.m.s ("root mean square") de la rugosité de la surface. En introduisant les polarisations parallèles et perpendiculaires et en utilisant les lois de Fresnel pour  $R^s$  [Hecht87], on montre que pour les angles considérés dans notre expérience, l'intensité lumineuse réfléchie en fonction de l'angle d'incidence ne varie pas de façon plus significative avec une rugosité de surface de l'ordre de 300 Å qu'avec une surface plane, comme on le voit à la figure 4.7. La variation sur la réflectance pour les angles

où apparaît la courbure est d'environ 30% dans le cas d'une polarisation parallèle et de 50% dans le cas d'une polarisation perpendiculaire. Pour le cas d'une surface plane, cas généralement admis pour la mesure de l'a-Si:H, la variation maximale de la réflectance est de 40% et elle n'induit aucune déviation par rapport à la droite attendue. La rugosité de la surface ne semble donc pas être à l'origine de la courbure dans le graphe de Balberg.

Il nous faut maintenant examiner la diffusion qui peut avoir lieu à l'intérieur de l'échantillon par la présence des cristallites et des parties non homogènes, sur lesquelles la lumière est réfléchi. Une partie de la lumière est absorbée directement (coefficient d'absorption  $\alpha_a$ ) et une partie est d'abord diffusée avant d'être absorbée (coefficient d'absorption  $\alpha_s$ ). La génération avec franges d'interférences dans la couche peut être évaluée, en supposant que même s'il est diffusé le photon est absorbé dans l'espace illuminé entre les contacts [Favre89, Beck97], par

$$G(x) = \underbrace{\frac{(1 - \exp[-\alpha_a d])}{h\nu} \left(\frac{1-R}{d}\right) \exp[-\alpha_s d] (I_1 + I_2)}_{\text{partie due à l'absorption directe et aux franges d'interférences}} \left[ 1 + \gamma_0 \frac{\sqrt{I_1 I_2}}{I_1 + I_2} \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right) \right] \quad (4.4)$$

$$+ \underbrace{\frac{(1 - \exp[-\alpha_s d])}{h\nu} \left(\frac{1-R}{d}\right) (I_1 + I_2)}_{\text{partie due à la diffusion}}$$

avec  $d$  l'épaisseur de l'échantillon,  $R$  le coefficient de réflexion pris constant et les autres symboles comme dans le paragraphe 3.3.2. Le système de référence est défini comme à la figure 3.11. Comme, en négligeant la conductivité sans illumination

$$\beta = \frac{J_{\text{par}}}{J_{\text{perp}}} = \frac{\sigma_{//} - \sigma(I_1)}{\sigma(I_1 + I_2) - \sigma(I_1)} \quad (4.5)$$

avec  $\sigma(I_1 + I_2)$  la photoconductivité lorsque les deux rayons sont polarisés perpendiculairement (pas de franges d'interférences), il nous faut tout d'abord évaluer  $\sigma_{//}$ , la photoconductivité moyenne dans la direction perpendiculaire aux franges d'interférences. La photoconductivité avec franges d'interférences ( $\sigma_{\text{photo}}^{\text{franges}}$ ) vaut, avec une partie due à la diffusion de la lumière

$$\sigma_{\text{photo}}^{\text{franges}}(x) = \sigma(I_1 + I_2) \left[ \underbrace{\left(1 + \frac{k_2}{k_1}\right)}_B + \underbrace{\gamma_0 \frac{2\sqrt{I_1 I_2}}{I_1 + I_2}}_A \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right) \right] \quad (4.6)$$

Avec l'analogie des résistances en série

$$\sigma_{//} = \Lambda \left( \int_{-\Lambda/2}^{\Lambda/2} \frac{dx}{\sigma_{\text{photo}}^{\text{franges}}} \right)^{-1} \cong \sigma(I_1 + I_2) \sqrt{B^2 - A^2} \quad (4.7)$$

Mais l'absorption due à la diffusion sur les cristallites ("Rayleigh scattering") a été évaluée, pour des énergies supérieures à 1.8 eV (Laser Krypton  $\approx 1.9$  eV), à moins de 10% de l'absorption apparente totale [Beck97, Vaněček98.2]. Comme pour tous nos échantillons l'absorption totale à 1.9 eV est inférieure à  $2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\alpha_s$  est inférieure à  $2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ . L'épaisseur  $d$  des échantillons étant de l'ordre de 2  $\mu\text{m}$ ,  $\alpha_s d$  est inférieure à 1 et B vaut

$$B = 1 + \frac{k_2}{k_1} = 1 + \frac{(1 - \exp[-\alpha_s d])}{(1 - \exp[-\alpha_a d]) \exp[-\alpha_s d]} = 1 \quad (4.8)$$

Nous retrouvons donc la formule calculée pour les cas sans diffusion optique

$$\sigma_{//} = \sigma(I_1 + I_2) \sqrt{1 - A^2} \quad (4.9)$$

De la même manière  $\sigma(I_1 + I_2)$  et  $\sigma(I_1)$  se réduisent à leur expression sans diffusion optique et l'équation (4.5) est indépendante de celle-ci. Le phénomène de la diffusion de la lumière sur les cristallites n'est donc pas l'explication de la courbure dans le graphe de Balberg.

Ajoutons de plus qu'en observant "à l'œil" les franges d'interférences après leur passage au travers de l'échantillon, nous n'avons jamais constaté d'atténuation de celles-ci. Toutefois si la qualité optique de ces franges devait être diminuée par la diffusion (diminution de  $\gamma_0$  et donc de  $\Phi$  dans l'équation (4.1)), le seul effet de ce phénomène serait une augmentation de l'erreur sur la valeur de  $L_{\text{amb}}$  déduite [Brüggemann98], de façon comparable à l'effet d'une conductivité élevée.

L'hypothèse d'un effet de la diffusion optique (de surface ou interne) pour expliquer la courbure observée dans le graphe de Balberg est donc à rejeter.

#### 4.2.4 Un effet de la dégradation induite par la lumière

Mentionnons rapidement ici qu'aucune dégradation induite par la lumière n'a été observée sur nos échantillons. Nous traiterons ce point plus en détail au chapitre 5, mais nous pouvons déjà conclure ici que l'effet Staebler-Wronski n'intervient pas dans les résultats de la mesure SSPG.

### 4.3 Hypothèses à envisager pour l'explication de la courbure dans le graphe de Balberg

#### 4.3.1 Une absorption non uniforme en épaisseur et la recombinaison de surface

Jusqu'ici nous avons supposé que la génération était constante selon  $z$ . En fait, pour être corrects nous devons poser (avec l'hypothèse d'un échantillon homogène en épaisseur)

$$G(x, z) = e^{-\alpha z} G(x) \quad (4.10)$$

avec  $\alpha$  le coefficient d'absorption à la longueur d'onde utilisée (ne dépend pas de  $z$ ) et le système de référence comme à la figure 3.11. Dans ce cas l'équation régissant la diffusion des porteurs libres devient bi-dimensionnelle. Si  $L_{\text{amb}}$  est inférieure à la longueur de pénétration de la lumière ( $L_{\text{amb}}\alpha \ll 1$ ), les porteurs diffusent selon  $x$  et recombinaison avant que leur diffusion selon  $z$  soit appréciable (gradient de la densité de porteurs photogénérés selon  $z$  négligeable); c'est le cas de l'a-Si:H où  $L_{\text{amb}}$  est de l'ordre de  $10^{-5}$  cm et  $\alpha$  (pour la lumière rouge utilisée) de l'ordre de  $10^4$   $\text{cm}^{-1}$ . Pour le  $\mu\text{-Si:H}$  nous ne connaissons pas a priori  $L_{\text{amb}}$  et nous allons donc commencer par supposer que  $G=G(x,z)$ .

Nous devons également considérer le problème de la recombinaison de surface, qui introduit une autre inhomogénéité dans la direction  $z$ . Le paramètre associé à la recombinaison de surface est la vitesse de recombinaison de surface  $s$ , qui est la probabilité qu'un porteur arrivant à la surface recombine sur place plutôt que d'être réfléchi vers l'intérieur de l'échantillon [McKelvey66]. Ces effets de surface ne deviennent importants que lorsque  $L_{\text{amb}}\alpha \gg 1$ . En effet, Ritter et Haridim montrent [Ritter87, Haridim93] que dans le cas de la présence d'une recombinaison de surface la variation de  $\beta$  s'exprime comme

$$\beta = 1 - \left[ 2\Phi / \left( 1 + \frac{4\pi^2 L_{\text{amb}}^2}{\Lambda^2} \right)^2 \right] g_s^2 (\Lambda, \alpha, L_{\text{amb}}, L, s) \quad \text{avec } g_s \geq 1 \quad (4.11)$$

et

$$g_s = \frac{1 - \alpha^2 L_{\text{amb}}^2}{1 - \alpha^2 L^2} \frac{1 - \alpha L^2 \frac{D\alpha + s}{sL + D}}{1 - \alpha L_{\text{amb}}^2 \frac{D\alpha + s}{sL_{\text{amb}}^2 + D}} \quad (4.12)$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion et

$$L = \frac{L_{\text{amb}}}{\sqrt{1 + \left( \frac{2\pi}{\Lambda} \right)^2 L_{\text{amb}}^2}} \quad (4.13)$$

Dans  $L$  est contenu l'effet du courant de recombinaison de surface sur la densité de porteurs formant la petite variation de densité sinusoïdale (voir plus loin). Dans le cas où  $L_{\text{amb}}\alpha \ll 1$  (génération homogène en épaisseur), quelle que soit la valeur de la recombinaison de surface  $s$ ,  $g_s$  vaut 1 et il n'y a pas d'effet sur  $\beta$ , comme on peut le voir à la figure 4.8 et avec l'équation (4.11). La figure 4.8 représente la variation de  $\beta$  en fonction du "grating" pour un échantillon amorphe pour lequel  $L_{\text{amb}}$  vaut  $1.49 \times 10^{-5}$  cm. Le choix d'un échantillon amorphe est dicté par le fait que les conditions "life-time" et ambipolaire sont remplies dans ce cas et que nous sommes donc sûrs de mesurer la valeur correcte de  $L_{\text{amb}}$ . Nous pouvons donc ajuster l'équation (4.11) aux mesures afin d'observer les effets d'un changement dans la valeur de la vitesse de recombinaison de surface ( $s$ ) et/ou dans la valeur de l'absorption ( $\alpha$ ) sans nous préoccuper de la validité de  $L_{\text{amb}}$ . La vitesse de recombinaison modifie la forme de l'ajustement seulement dans le cas où l'absorption est forte: si  $\alpha = 10^4$   $\text{cm}^{-1}$ , en augmentant la vitesse de

recombinaison de 0 à  $10^5 \text{ cm s}^{-1}$  la forme de l'ajustement ne varie pratiquement pas, contrairement au cas où  $\alpha=10^5 \text{ cm}^{-1}$ . Si la vitesse de recombinaison de surface est nulle, la valeur de l'absorption (supposée uniforme) n'a pas d'influence et les deux ajustements pour une absorption de  $10^4$  et de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  sont superposés.

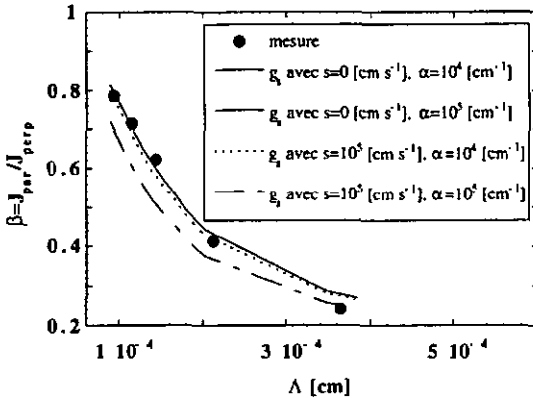


Figure 4.8 Mesure de  $\beta$  en fonction de  $\Lambda$  pour un échantillon de silicium amorphe et ajustement ("fit") de l'équation (4.11), dans les cas d'une vitesse de recombinaison à la surface nulle et de  $10^5 \text{ cm s}^{-1}$ , pour deux absorptions différentes ( $10^4 \text{ cm}^{-1}$  correspond à l'absorption pour la lumière rouge du laser Krypton,  $L_{amb}=1.49 \times 10^{-5} \text{ cm}$ ,  $D=0.02 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ).

Remarquons ici que la valeur du produit  $L_{amb} \cdot \alpha$  qui permet de distinguer les cas est dans la pratique assez critique. En effet, pour l'a-Si:H Haridim trouve une valeur de  $L_{amb} \cdot \alpha \approx 0.4$  avec un laser He-Ne ( $\lambda=632.8 \text{ nm}$ ,  $\alpha \approx 2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) et une valeur  $L_{amb} \cdot \alpha \approx 4$  avec un laser Ar ( $\lambda=488 \text{ nm}$ ,  $\alpha \approx 2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ). Dans le premier cas il n'observe pas de déviation dans le graphe de Balberg, alors que dans le deuxième il obtient une courbe concave.

Comme nous ne connaissons pas  $L_{amb}$  dans le cas du  $\mu\text{-Si:H}$ , nous allons examiner le cas où l'effet de la surface est maximal, soit avec  $s$  étant infini et  $L_{amb} \cdot \alpha \gg 1$ . Dans ce cas

$$\beta = 1 - \left[ 2\Phi / \left( 1 + \frac{4\pi^2 L_{amb}^2}{\Lambda^2} \right)^2 \right] \left( \frac{1 + \alpha L_{amb}}{1 + \alpha L} \right)^2 \quad (4.14)$$

et si  $L$  vaut  $L_{amb}$ , la recombinaison de surface n'a plus d'effet sur  $\beta$ . Pour comprendre l'effet de  $L$  sur la mesure de  $L_{amb}$  commençons par examiner le cas où il n'y a pas de recombinaison de surface et prenons les cas extrêmes de la mesure SSPG:

1. Pour les petits espacements du réseau ( $\Lambda$ ), la modulation selon  $x$  (due aux franges d'interférences) des porteurs libres est faible, la diffusion de ces derniers dans cette direction effaçant la modulation.

2. Dans le cas des grands espacements du réseau la modulation selon  $x$  est importante, les porteurs libres n'arrivent pas à l'effacer en diffusant selon cet axe.

Si maintenant nous ajoutons une recombinaison de surface dont la valeur est constante, le courant de recombinaison à la surface donne lieu à une modulation de la densité de porteurs selon  $z$  (densité de porteurs libres à la surface < densité des porteurs libres dans l'échantillon). Cet effet sera proportionnellement plus important pour la petite modulation selon  $x$  (cas 1, qui correspond aux  $\Lambda$  faibles) que pour la grande modulation selon  $x$  (cas 2, qui correspond aux  $\Lambda$  importants). La modulation de la densité de porteurs libres selon  $z$  efface pratiquement la modulation selon  $x$  due au réseau de franges d'interférences dans le premier cas, sans y arriver pour le second. Nous avons ainsi une variation de  $J_{\text{par}}$  très faible entre les petits  $\Lambda$ , restant proche de la valeur de  $J_{\text{perp}}$ , et  $\beta(\Lambda)$  demeure de l'ordre de 1, contrairement au cas des grands  $\Lambda$  où la variation de  $J_{\text{par}}$  reste importante, permettant d'extraire la valeur de  $L_{\text{amb}}$  par la variation de  $\beta(\Lambda)$ . Si l'on reprend l'équation (4.13) on voit également que  $L'$  vaut  $L_{\text{amb}}$  dans le cas où  $\Lambda$  est grand, i.e. lorsque la modulation de la densité des porteurs selon  $z$  n'a plus d'importance sur la mesure de  $L_{\text{amb}}$  car les espacements du réseau sont suffisamment importants.

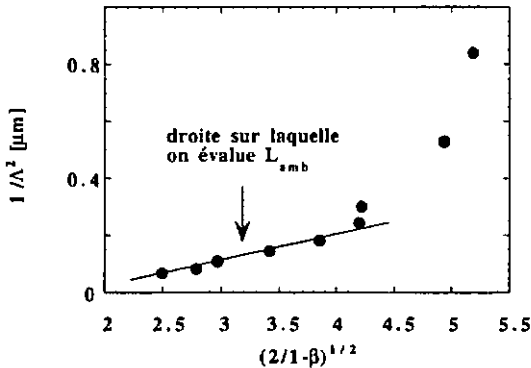


Figure 4.9 Partie du graphe de Balberg (droite) sur laquelle l'évaluation de  $L_{\text{amb}}$  est possible même dans le cas de la présence d'une recombinaison de surface. Il s'agit d'une droite pour les espacements du réseau les plus élevés.

Pour nos échantillons nous observons des droites pour des espacements de réseau importants comme nous pouvons le voir à la figure 4.9. Si la recombinaison de surface induit ces déviations par rapport à la droite dans le graphe de Balberg pour les échantillons  $\mu\text{-Si:H}$  (on verra au chapitre 5 qu'il existe effectivement une telle possibilité), il suffit d'évaluer  $L_{\text{amb}}$  sur les parties droites, soit pour des espacements du réseau élevés.

Remarquons encore que si  $L_{\text{amb}} = L_{\text{amb}}(x,z)$  (par exemple dû à une diffusion en épaisseur le long des cristallites), pour connaître l'effet de la longueur de diffusion selon  $z$  on doit reprendre les équations régissant le transport (dans le cas de la mesure SSPG) depuis le début. Plus particulièrement, la modélisation de la densité sinusoïdale des porteurs ne se fait plus simplement par l'analogie des résistances (figure 4.3 et § 3.3.2: hypothèse admise par Ritter conduisant à l'équation (3.16)), puisqu'il faut tenir compte non seulement de la diffusion selon  $x$ , mais aussi selon  $z$ . Par contre, avec le même raisonnement que dans le cas d'une génération non uniforme selon  $z$ , on comprend que dans le cas des grands  $\Lambda$  et pour des régimes linéaires dans le graphe de Balberg on mesure bien la longueur  $L_{\text{amb}}(x)$ , sans influence de la diffusion selon  $z$ . Notons toutefois que cela n'est valable que pour autant que l'échantillon soit homogène et que la génération soit de la forme donnée à l'équation (4.10).

### 4.3.2 Une longueur de diffusion ambipolaire plus faible que la longueur diélectrique

Jusqu'ici nous avons toujours supposé que les conditions "life-time" et ambipolaire étaient remplies. Il a été démontré en réexaminant les équations du transport sans supposer a priori que les conditions de validité sont satisfaites [Sauvain90], que dans le cas de la présence d'une charge d'espace (la perturbation qui se déplace n'est pas neutre,  $L_{\text{diel}} > L_{\text{amb}}$ ), le graphe de Balberg n'est plus une droite mais une courbe concave, soit exactement ce que nous observons. L'accroissement de l'intensité lumineuse décroît la longueur diélectrique (puisque celle-ci est inversement proportionnelle à la photoconductivité) et l'échantillon tend à se retrouver dans un régime gouverné par la diffusion ambipolaire. C'est en général ce que nous observons dans nos échantillons (figure 4.10). Notons toutefois que la déviation par rapport à la droite ne permet pas de savoir si c'est la condition "life-time" en diffusion et/ou la condition ambipolaire qui n'est pas remplie.

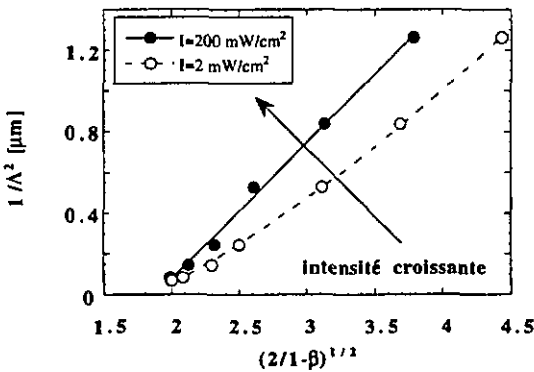


Figure 4.10 Echantillon pour lequel une augmentation de l'intensité lumineuse ramène le régime à un régime gouverné par la diffusion ambipolaire, caractérisé par une droite dans le graphe de Balberg.

Comme nous n'arrivons pas toujours à obtenir des droites avec les intensités lumineuses que nous pouvons atteindre, il nous faudra démontrer que si nous évaluons  $L_{\text{amb}}$  pour les intensités lumineuses faibles, sur les portions du graphe de Balberg où une droite est présente, nous mesurons bien la longueur ambipolaire. Cela signifie que c'est la condition ambipolaire qui n'est pas remplie pour certaines valeurs du réseau de franges d'interférences (la neutralité n'est pas assurée sur une distance plus faible que le réseau, voir la définition de la condition ambipolaire § 3.3.2). Nous verrons au paragraphe suivant que cela est bien le cas.

## 4.4 Mesures de longueur ambipolaire pour les échantillons $\mu\text{-Si:H}$

### 4.4.1 Mesure de la longueur ambipolaire pour différents échantillons

Nous avons mesuré nos échantillons, suivant les observations décrites ci-dessus, soit en prenant la partie du graphe de Balberg où nous retrouvons une droite, soit en augmentant suffisamment l'intensité pour obtenir un régime ambipolaire.

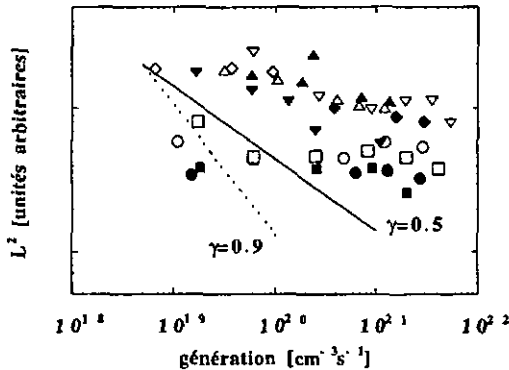


Figure 4.11 Variation du carré de la longueur de diffusion ambipolaire ( $L_{\text{amb}}$ ) en fonction de la génération pour différents échantillons  $\mu\text{-Si:H}$  (symboles). En comparaison, les lois de puissance (lignes pleine et tirée) qui seraient observées si l'on mesurait la longueur diélectrique ( $L_{\text{die}}^2 \propto 1/\sigma_{\text{photo}} \propto 1/G^\gamma$ ). Les valeurs de  $\gamma$  sont les valeurs mesurées minimales et maximales des lois de puissance de la photoconductivité en fonction de la génération, présentées au chapitre 3.

Pour assurer que la longueur mesurée n'est pas la longueur diélectrique, nous avons mesuré pour toute une série d'échantillons  $L_{\text{amb}}^2$  en fonction de la génération. Comme on le voit dans la figure 4.11, la longueur mesurée ne varie pas fortement avec la génération, comme l'on s'y attend pour la longueur ambipolaire [Sauvain92] et contrairement à ce qu'aurait fait la

longueur diélectrique. Comme de plus les lois de puissance de  $L_{amb}^2$  pour les générations où l'on obtient des droites (i.e. où l'on a un régime ambipolaire) sont les mêmes que si l'on estime la longueur ambipolaire sur une partie seulement du graphe de Balberg (régime ambipolaire partiel), nous mesurons bien la longueur ambipolaire dans les deux cas (voir figure 4.12 et figure 4.13). Notons toutefois que cette vérification est très souvent impossible, les générations raisonnables ne permettant pas d'obtenir un régime ambipolaire pour tout le graphe de Balberg.

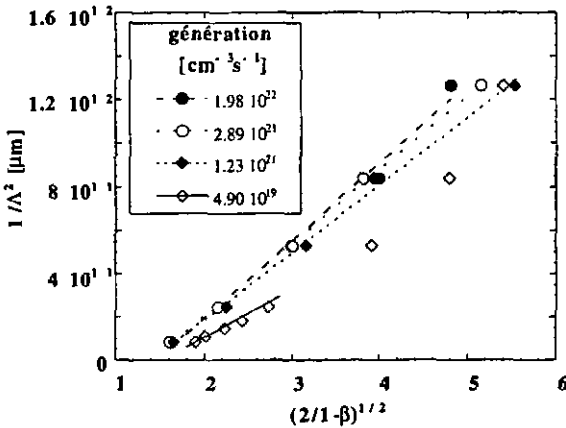


Figure 4.12 Passage du régime ambipolaire (droites dans le graphe de Balberg) à un régime où seule une partie du graphe de Balberg présente une droite (régime ambipolaire partiel). Il s'agit ici de l'échantillon de la série en dilution de concentration 2.5%.

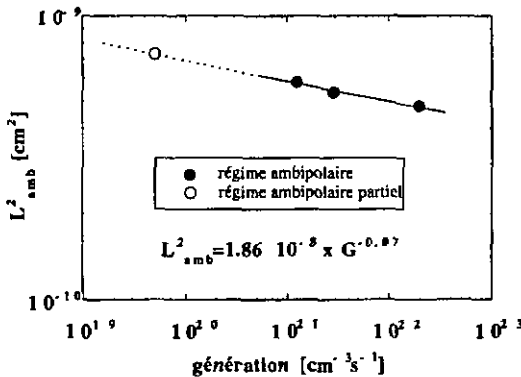


Figure 4.13 Loi de puissance de  $L_{amb}^2$  en fonction de la génération pour l'échantillon présenté à la figure 4.12. On remarque que la loi de puissance reste la même dans le cas d'un régime ambipolaire (grandes générations) et dans le cas où seule une partie du graphe de Balberg donne une droite (régime ambipolaire partiel).

On voit également sur la figure 4.11 que le carré de la longueur ambipolaire suit une loi de puissance en fonction de la génération, de façon similaire au cas de l'a-Si:H. L'exposant  $\lambda$  ( $L_{amb}^2 \propto G^\lambda$ ) des  $\mu\text{-Si:H}$ ,  $\lambda_{\mu\text{-Si:H}}$ , varie entre -0.36 et 0.15 (seuls deux échantillons présentent des valeurs de  $\lambda$  positives). Les valeurs expérimentales  $\lambda_{a\text{-Si:H}}$  varient entre -0.5 et -0.1 [Sauvain92]. De la même manière que pour l'exposant de la loi de puissance de la photoconductivité, nous examinerons au chapitre 6 la signification de ces valeurs.

Remarquons qu'en comparant les valeurs trouvées pour  $L_{amb}$  ( $\approx 3 \times 10^{-5}$  cm) et les absorptions à 647 nm pour ces échantillons  $\mu\text{-Si:H}$  (toujours inférieures à  $2 \times 10^4$   $\text{cm}^{-1}$ ), nous pouvons conclure que  $L_{amb} \alpha < 0.6$ . Il est difficile en ne tenant compte que de cette valeur, qui n'est pas beaucoup plus petite que 1, de savoir si la recombinaison de surface influence la mesure. Mais comme  $\alpha$  est inférieur à  $2 \times 10^4$   $\text{cm}^{-1}$  pour tous les échantillons, cela signifie que nous aurons une influence de  $s$  seulement si celle-ci est beaucoup plus grande que  $10^5$   $\text{cm}^{-1}$  (voir figure 4.8). Si nous comparons cette valeur avec la valeur de  $s$  obtenue par Haridim pour l'a-Si:H, de l'ordre de 2700  $\text{cm}^{-1}$ , il semble que dans notre cas une valeur significativement supérieure à  $10^5$   $\text{cm}^{-1}$  soit assez peu probable. Cette discussion n'a de toute façon aucune incidence sur la conclusion du paragraphe 4.3.1, à savoir qu'il est toujours possible d'évaluer  $L_{amb}$  sur les parties du graphe de Balberg où l'on trouve des droites. La variation de la génération selon  $z$  peut également être négligée pour un échantillon homogène en  $z$ , d'une épaisseur d'environ 2  $\mu\text{m}$  (épaisseur typique de nos échantillons), puisque le produit  $L_{amb} \alpha$  est du même ordre de grandeur que dans le cas de l'a-Si:H, pour lequel aucune déviation n'est observée dans le graphe de Balberg. Il semble donc que l'hypothèse de la condition ambipolaire non satisfaite pour certaines valeurs du réseau de franges d'interférences soit plus probable pour expliquer la courbure du graphe de Balberg. L'absence (ou la diminution) des queues de bandes dans le  $\mu\text{-Si:H}$  par rapport à l'a-Si:H, suggérée par un rapport des mobilités de dérive des électrons et des trous faible (§ 3.2.3), pourrait être l'explication d'un tel comportement. En effet, les charges "contenues" dans les queues de bandes participent à la neutralité du transport (voir Shah [Shah96] et les références qui y sont citées). Une diminution de ce "réservoir" pouvant assurer la neutralité du transport en se réarrangeant conduit peut-être à un transport qui n'est plus quasi neutre pour certaines conditions expérimentales (on a toujours  $L_{amb}^{diffusion} \gg L_{diel}$  mais on n'a pas toujours  $\Lambda \gg L_{diel}$ , i.e. on n'arrive pas à assurer la neutralité sur une distance plus courte que le réseau pour certaines valeurs de celui-ci).

#### 4.4.2 Mesure de la longueur ambipolaire pour la série en dilution et les séries en puissance

La série en dilution permet, comme pour  $\sigma_{dark}$  et  $\sigma_{photo}$ , l'étude de l'influence de la transition de la phase amorphe à la phase microcristalline sur la longueur ambipolaire. La figure 4.14 montre que de façon similaire à la photoconductivité, la longueur ambipolaire augmente avec la fraction cristalline dans le matériau, jusqu'à un facteur 2 suivant les conditions d'illumination. Nous pouvons donc à ce stade conclure à une amélioration de la qualité du transport électronique sous illumination (par rapport à l'a-Si:H) dans la direction coplanaire, puisque  $\sigma_{photo}$  et  $L_{amb}$  augmentent avec la dilution. Nous pouvons également lier cette amélioration à la structure du matériau, puisque nous avons vu au chapitre 2 qu'en augmentant la dilution la fraction cristalline augmente, de même que la taille des cristallites.

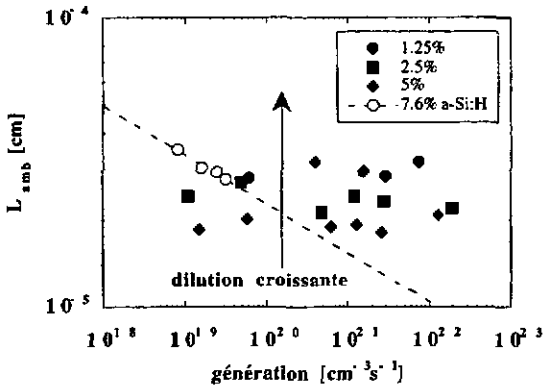


Figure 4.14 Longueur de diffusion ambipolaire de la série en dilution en fonction de la génération. L'échantillon à 7.6%  $[\text{SiH}_4]/([\text{SiH}_4]+[\text{H}_2])$ , amorphe, n'a été mesuré que pour de basses intensités afin d'éviter sa dégradation; la ligne tirée représente la loi de puissance de cet échantillon.

Pour les séries en puissance n<sup>os</sup> 1 et 2  $L_{\text{amb}}$  décroît lorsque la puissance augmente, comme le montre la figure 4.15. Si nous comparons ce comportement avec les tendances observées pour  $\sigma_{\text{dark}}$  et  $\sigma_{\text{photo}}$  (voir § 3.1 et § 3.2), nous remarquons que dans le cas de la série en puissance n<sup>o</sup> 1,  $L_{\text{amb}}$  décroît avec l'augmentation de la puissance, tout comme  $\sigma_{\text{dark}}$  et  $\sigma_{\text{photo}}$ . Par contre pour la série en puissance n<sup>o</sup> 2,  $\sigma_{\text{dark}}$  et  $\sigma_{\text{photo}}$  augmentent, contrairement à  $L_{\text{amb}}$ . Nous sommes à ce stade confrontés à un problème d'interprétation de ces mesures. En effet, nous avons vu que trois causes peuvent expliquer les variations des mesures du transport des séries en puissance: la densité de défauts qui augmente avec la puissance (facteur 10 pour la série en puissance n<sup>o</sup> 1 et facteur 4 pour la série en puissance n<sup>o</sup> 2, voir § 2.3 et § 2.6), la variation de la structure (pratiquement inexistante pour la série en puissance n<sup>o</sup> 1 et relativement marquée pour la série en puissance n<sup>o</sup> 2, voir § 2.5 et § 2.6) et enfin la densité d'oxygène incorporé dans la couche (qui ne varie pas pour la série en puissance n<sup>o</sup> 1 et qui augmente de façon linéaire avec la puissance de dépôt pour la série en puissance n<sup>o</sup> 2).

La structure n'explique pas les tendances observées: en effet, pour le cas de la série en puissance n<sup>o</sup> 1 la petite variation structurelle mesurée avec l'absorption infrarouge indique une très légère augmentation de la fraction cristalline avec la puissance, ce qui devrait conduire à une augmentation de la qualité du transport, contrairement à ce que nous observons. La variation structurelle n'explique pas non plus les résultats de la série en puissance n<sup>o</sup> 2, car si  $\sigma_{\text{dark}}$  et  $\sigma_{\text{photo}}$  augmentent avec la puissance,  $L_{\text{amb}}$  diminue avec celle-ci.

La densité de défauts profonds en fonction de la puissance de dépôt n'est pas non plus à elle seule la cause des résultats observés. Si elle explique la diminution simultanée de  $\sigma_{\text{photo}}$  et  $L_{\text{amb}}$  pour la série en puissance n<sup>o</sup> 1, elle n'explique par contre pas l'anti-corrélation entre  $\sigma_{\text{photo}}$  et  $L_{\text{amb}}$  pour la série en puissance n<sup>o</sup> 2.

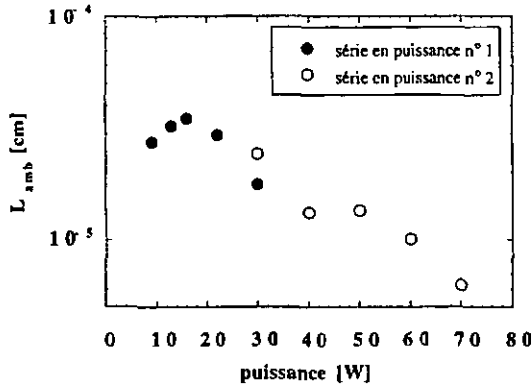


Figure 4.15 Longueur de diffusion ambipolaire ( $L_{amb}$ ) en fonction de la puissance de dépôt (séries en puissance n° 1 et 2). Les mesures ont été faites à une intensité de  $20 \text{ mWcm}^{-2}$ , ce qui correspond à une génération d'environ  $1.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ . L'échantillon à 20 watts de la série en puissance n° 2, amorphe, n'est pas représenté ici.

Finalement l'incorporation d'oxygène qui donne un type <n> aux échantillons peut expliquer l'augmentation de  $\sigma_{photo}$  pour la série en puissance n° 2, mais dans ce cas on ne tient pas compte de la densité des défauts profonds qui augmente elle aussi avec la puissance. De plus cette incorporation d'oxygène ne peut expliquer les résultats obtenus pour la série en puissance n° 1, puisque pour cette dernière la densité d'oxygène est constante pour toutes les puissances. Individuellement, ces trois effets ne permettent pas d'expliquer la variation de la photoconductivité et de la longueur ambipolaire avec la puissance de ces deux séries. Par contre, en étudiant leur effet sur le niveau de Fermi, en utilisant le paramètre  $b$  défini au chapitre 3 nous montrerons au chapitre 6 que le transport électronique du silicium microcristallin est pour bien des aspects similaire au transport électronique de l'a-Si:H. Toutefois, nous aimerions avant de démontrer cela, présenter les problèmes d'oxydation au cours du temps que nous avons observé sur nos échantillons, car ce phénomène peut également induire un déplacement du niveau de Fermi. C'est la raison pour laquelle le chapitre suivant y sera consacré.

## 4.5 Conclusions

L'observation de déviations par rapport à la droite attendue dans le graphe de Balberg, lors de mesures SSPG pour le  $\mu\text{-Si:H}$ , nous a conduit à examiner de plus près les conditions de validité nécessaires à l'évaluation de la longueur de diffusion ambipolaire.

Certaines hypothèses envisagées pour expliquer ce comportement ont pu être rapidement éliminées:

1. La conductivité élevée, qui n'agit que sur la pente de la droite, indépendamment de la valeur de  $\Lambda$ , et qui ne modifie pas la valeur de l'ordonnée à l'origine utilisée pour évaluer  $L_{\text{amb}}$ . Cette conductivité peut cependant être gênante en diminuant la sensibilité de la mesure pour des valeurs de réseau faibles.

2. La prédominance de la dérive sur la diffusion: une simple mesure de  $\beta$  en fonction de la tension montre son invariance dans la gamme de tensions utilisée.

3. La diffusion optique en fonction de l'angle d'incidence du rayon laser sur les surfaces rugueuses, qui n'influence pas la réflexion optique pour les angles considérés. De même, la diffusion optique par les cristallites n'influence pas la conductivité moyenne, mesurée perpendiculairement aux franges d'interférences.

D'autres hypothèses ont dû par contre être examinées plus en détails. Il s'agit des effets d'une génération non uniforme en épaisseur, d'une recombinaison à la surface et d'une longueur ambipolaire plus faible que la longueur diélectrique.

1. Pour les deux premiers cas, soit une recombinaison de surface non nulle et une génération non uniforme en épaisseur, on montre, en prenant le cas extrême d'une vitesse de recombinaison de surface infinie et d'une absorption optique importante, qu'il est toujours possible d'évaluer  $L_{\text{amb}}$  en mesurant  $\beta$  pour des valeurs de  $\Lambda$  élevées. En comparant les valeurs des produits  $L_{\text{amb}}\alpha$  dans le cas du  $\mu\text{-Si:H}$  et de l'a-Si:H on peut de plus rejeter l'hypothèse d'une génération non uniforme en épaisseur pour expliquer la courbure dans le graphe de Balberg.

2. Pour le troisième cas, soit une longueur de diffusion plus faible que la longueur diélectrique, on montre qu'en augmentant l'intensité de l'illumination on se retrouve dans le cas où le graphe de Balberg est une droite, ce qui revient à dire que l'on retrouve les conditions "life-time" et ambipolaire. On peut également mesurer  $L_{\text{amb}}$ , pour les intensités lumineuses faibles, sur la partie du graphe de Balberg présentant une relation linéaire, puisque nous avons montré qu'évaluée de la sorte, la longueur ambipolaire ne varie pas avec la génération (on mesure donc bien  $L_{\text{amb}}$  et non pas  $L_{\text{diel}}$ ).

En résumé il est toujours possible d'évaluer  $L_{\text{amb}}$ , soit en extrapolant sur la partie du graphe de Balberg où une droite existe, soit en augmentant l'intensité lumineuse. C'est ce qui a été fait dans la dernière partie de ce chapitre. Nous avons montré que la longueur ambipolaire est légèrement plus élevée (jusqu'à un facteur 2 suivant l'intensité lumineuse utilisée) que celle des bons échantillons amorphes ( $L_{\text{amb}}$  de l'ordre de  $1.5 \times 10^{-5}$  cm), avec une valeur moyenne d'environ  $3 \times 10^{-5}$  cm. Ceci permet, en comparant les valeurs de  $L_{\text{amb}}$  avec les valeurs de l'absorption à 647 nm, de montrer que la recombinaison de surface n'influence la mesure SSPG que dans le cas où elle est supérieure à  $10^5 \text{ cm s}^{-1}$ . Si nous comparons cette valeur avec la valeur de  $s$  obtenue par Haridim pour l'a-Si:H, il semble que cela soit dans notre cas assez peu probable. Il est de toute façon toujours possible d'évaluer  $L_{\text{amb}}$  sur les parties du graphe de Balberg où l'on trouve des droites. L'hypothèse des conditions de neutralité non

satisfaites pour certains espacements du réseau de franges d'interférences semble donc la plus probable pour expliquer la courbure dans le graphe de Balberg observée pour les échantillons  $\mu\text{c-Si:H}$ .

Finalement nous avons mesuré  $L_{\text{amb}}$  pour nos trois séries, la série en dilution et les deux séries en puissance. Pour la série en dilution, le passage de l'a-Si:H au  $\mu\text{c-Si:H}$  semble être très clairement lié à l'augmentation de  $L_{\text{amb}}$  et de  $\sigma_{\text{photo}}$ , induisant une augmentation jusqu'à un facteur 2 par rapport à l'échantillon amorphe pour  $L_{\text{amb}}$  et jusqu'à un facteur 4 pour  $\sigma_{\text{photo}}$  suivant l'intensité lumineuse utilisée pour la mesure. Pour les deux séries en puissance par contre, la tentative de corrélérer *individuellement* la densité de défauts, la densité d'oxygène dans la couche ou la structure avec les mesures du transport électronique ( $\sigma_{\text{photo}}$  et  $L_{\text{amb}}$ ) n'est pas réalisable. Nous verrons au chapitre 6 qu'en tenant compte de l'influence sur la position du niveau de Fermi de ces trois paramètres nous pourrons réconcilier les observations faites sur ces deux séries en puissance. Mais nous devons tout d'abord examiner le problème de l'oxydation au cours du temps observée pour nos échantillons (chapitre 5), qui peut elle aussi influencer le niveau de Fermi.

## Chapitre 5

### STABILITE DU $\mu\text{c-Si:H}$

---

*"Dans tout ce qu'on entreprend, il faut donner les deux tiers à la raison et l'autre tiers au hasard."*

*Napoléon I (1769-1821)*

#### 5.1 Introduction

L'objet de ce chapitre est la stabilité des couches microcristallines, plus particulièrement leur stabilité à la dégradation induite par la lumière (effet Staebler-Wronski) et leur stabilité chimique (post-oxydation) lors de leur exposition à l'air ambiant.

L'oxydation thermique volontaire des dispositifs en silicium polycristallin, utilisée comme moyen d'isoler électriquement certaines parties des circuits intégrés, est un phénomène bien connu (voir par exemple Kamins [Kamins88] ou Sze [Sze88] et les références qui y sont citées) pour lequel divers modèles ont été développés. L'absorption involontaire des constituants de l'air (en particulier de l'oxygène) à température ambiante, telle que nous l'avons observée dans nos couches microcristallines, semble par contre ne pas être pour l'instant un sujet d'actualité. Seuls Vepřek [Vepřek83], Curtins [Curtins86] et Mattenberger [Mattenberger86] ont à notre connaissance étudié l'oxydation des couches polycristallines déposées par PECVD à haute température. L'absence d'intérêt des personnes impliquées dans la technologie des cellules solaires pour le problème de la post-oxydation est due au fait que ces dernières semblent totalement insensibles aux phénomènes d'absorption de surface [Meier98]. Elles sont probablement protégées soit par les couches dopées soit par les contacts métalliques. Certains groupes commencent toutefois à s'y intéresser dans le cadre de leurs études sur l'effet Staebler-Wronski dans les couches microcristallines. Il semble en effet que l'oxydation ait une influence sur la densité de défauts profonds ([Kondo98], [Matsumoto98]) dont on doit tenir compte lors des mesures de dégradation sous lumière (voir § 5.3).

Pour notre part nous n'allons pas présenter ici une étude exhaustive des phénomènes d'incorporation d'impuretés dans nos échantillons, mais nous allons décrire les observations faites sur nos couches microcristallines et plus particulièrement leurs effets sur les propriétés du transport électronique, qui demeurent notre préoccupation centrale. Nous allons voir que ces effets sont importants et qu'ils peuvent varier d'une série d'échantillons à l'autre. Si l'on veut dans l'avenir relier le transport mesuré dans les cellules solaires avec le transport mesuré dans les couches microcristallines, ou plus simplement comparer les couches entre elles, il est nécessaire de s'affranchir de l'effet de l'oxydation. Il faut donc soit trouver un moyen de protéger les couches de l'air ambiant (afin que les mesures du transport électronique ne soient plus fonction du degré d'oxydation), soit parvenir à une description assez complète de

cette oxydation nous permettant de distinguer son effet des effets dus au matériau lui-même (structure, densité de défauts etc.) sur les mesures du transport électronique.

Nous montrerons également que dans le cas où l'absorption d'oxygène n'a plus d'effet visible sur la conductivité sans illumination et sur l'énergie d'activation, le phénomène de dégradation sous lumière n'existe pas dans notre  $\mu\text{-Si:H}$ . Si nous contrôlons la dégradation du  $\mu\text{-Si:H}$  à l'aide des mêmes paramètres que ceux utilisés pour l'a-Si:H ( $L_{\text{amb}}$  et  $\sigma_{\text{photo}}$ ), ces derniers restent constants pour des intensités jusqu'à  $5 \text{ Wcm}^{-2}$  pendant plus de 7 heures.

## 5.2 La post-oxydation

### 5.2.1 Mesure de la densité de défauts incorporés

L'effet de l'absorption d'oxygène a été "redécouvert" lors d'une mesure de la conductivité ( $\sigma_{\text{dark}}$ ). Après avoir passé quatre mois à l'air, un échantillon dont la conductivité initiale à température ambiante était de l'ordre de  $2 \times 10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , présentait une conductivité dix fois supérieure.

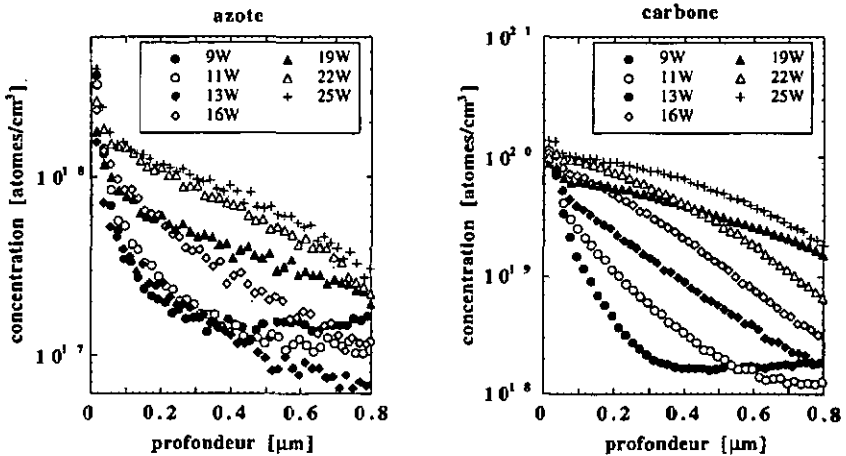


Figure 5.1 A gauche, concentration d'azote, à droite concentration de carbone pour les échantillons de la série en puissance n° 1 en fonction de la profondeur dans l'échantillon. Les profils ont été représentés jusqu'à  $0.8 \mu\text{m}$  pour la clarté des graphes.

Nous avons alors fait mesurer les profils de concentration d'oxygène, de carbone et d'azote pour toutes les couches des séries en puissance n°s 1 et 2 par SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) plusieurs mois après leur dépôt. Cette méthode est basée sur la détection des ions secondaires "arrachés" de la surface de l'échantillon par un faisceau d'ions primaires ( $\text{C}_s^+$  dans notre cas) très énergétiques (quelques KeV). Après analyse, le résultat de la mesure

donne le profil de concentration de l'élément que l'on veut détecter en fonction de la profondeur dans l'échantillon. La résolution limite pour le système est de l'ordre de  $5 \times 10^{17}$  atomes/cm<sup>3</sup> pour l'oxygène dans des couches d'épaisseur comprise entre 1 et 3  $\mu\text{m}$ . L'erreur est de  $\pm 10\%$  pour les mêmes standards de calibration. Les mesures ont été effectuées par Evans Europa Cascade Scientific Ltd. U.K.

Pour la série en puissance n° 1 nous trouvons pour les trois types d'impuretés des profils de concentration de la surface vers l'intérieur des échantillons (voir figures 5.1 et 5.2). Pour la concentration d'oxygène plus particulièrement, le profil croît avec la puissance de dépôt, alors que la concentration d'oxygène à l'intérieur de l'échantillon reste constante. Ces observations sont également valables pour la série en puissance n° 2, à la différence toutefois, comme nous l'avons déjà mentionné au chapitre 3, d'une concentration d'oxygène à l'intérieur des échantillons qui augmente avec la puissance, passant d'environ  $3 \times 10^{19}$  à environ  $2 \times 10^{20}$  atomes/cm<sup>3</sup> (non représenté ici).

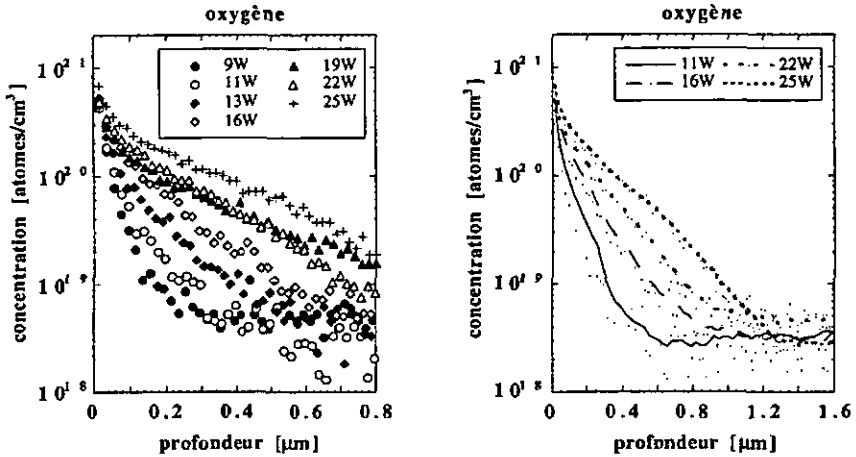


Figure 5.2 Concentration d'oxygène en fonction de la profondeur dans l'échantillon pour les échantillons de la série en puissance n° 1. A gauche les profils sont représentés jusqu'à 0.8  $\mu\text{m}$  pour mettre en évidence la croissance du profil avec la puissance de dépôt. A droite les profils sont représentés jusqu'à 1.6  $\mu\text{m}$  et ont été "lissés" afin de mettre en évidence le fait que la concentration d'oxygène dans l'échantillon (entre 1.2 et 1.6  $\mu\text{m}$ ) est constante pour toutes les puissances.

Les profils d'oxygène sont la signature d'une post-oxydation survenant pour les échantillons qui sont exposés à l'air ambiant. Cette post-oxydation peut être importante, puisque pour certains échantillons le profil de concentration pénètre jusqu'à la moitié de l'épaisseur de la couche microcristalline, qui est de l'ordre de 2  $\mu\text{m}$ . Notons que la pénétration effective de l'oxygène est peut-être sensiblement inférieure si la morphologie de la surface est telle que décrite dans la figure 5.3, SIMS mesurant une concentration moyenne à une profondeur donnée.

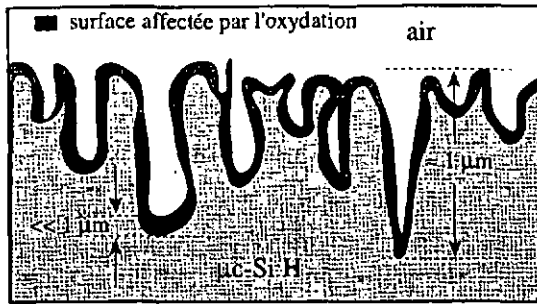


Figure 5.3 Morphologie possible de la surface (en contact avec l'air) d'une couche microcristalline. La longueur de pénétration de l'oxygène est faible dans ce cas, mais les fissures s'enfoncent profondément dans le matériau. SIMS détecte dans cette configuration de l'oxygène jusqu'à environ  $1 \mu\text{m}$  même si effectivement l'oxygène n'est présent qu'en surface des fissures.

Dans les paragraphes suivants nous allons voir quel peut être l'effet de l'incorporation d'oxygène sur les paramètres du transport électronique.

### 5.2.2 Effet de la post-oxydation sur la conductivité ( $\sigma_{\text{dark}}$ )

Pour nos séries en puissance n° 1 et 2 nous avons mesuré une conductivité  $\sigma_{\text{dark}}$  à température ambiante qui augmente avec la post-oxydation. La variation est parfois de plus d'un facteur 10, comme on le voit à la figure 5.4. L'effet de l'oxydation est lié à la conductivité initiale: plus celle-ci est basse, plus l'effet de l'introduction d'oxygène est visible.

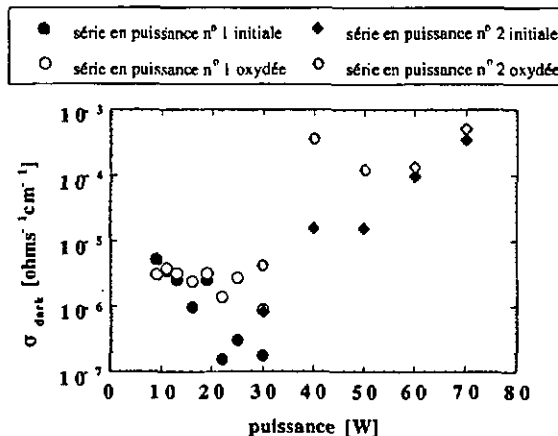


Figure 5.4 Conductivités sans illumination ( $\sigma_{\text{dark}}$ ) à température ambiante des séries en puissance n° 1 et 2. Elles ont été mesurées directement après le dépôt (initiales) et après plus de quatre mois (oxydées).

En mesurant la conductivité sans illumination d'un échantillon (X271097)<sup>1</sup> en fonction du temps passé à l'air ambiant depuis sa sortie du réacteur de dépôt, on montre qu'effectivement  $\sigma_{\text{dark}}$  augmente, associé à une diminution de l'énergie d'activation (voir figure 5.5) confirmant les résultats de Meier [Meier98]. Comme les mesures de conductivité sont effectuées après un recuit de 2 heures à 180°C, les effets de l'absorption d'oxygène sont irréversibles pour ces conditions-là. A part pour la couche mentionnée ci-dessus, la durée de la post-oxydation (telle qu'on la mesure avec  $\sigma_{\text{dark}}$ ) n'a pour l'instant pas été étudiée puisque nous n'en avons pris conscience que plusieurs mois après le dépôt de nos échantillons. Les mesures de  $\sigma_{\text{dark}}$  à température ambiante présentées sont donc celles effectuées immédiatement après le dépôt et celles effectuées après plus de quatre mois. Nous avons néanmoins vérifié que la conductivité et l'énergie d'activation restent stables après plus de quatre mois (l'oxydation n'existe plus ou n'a plus d'effet sur ces paramètres).

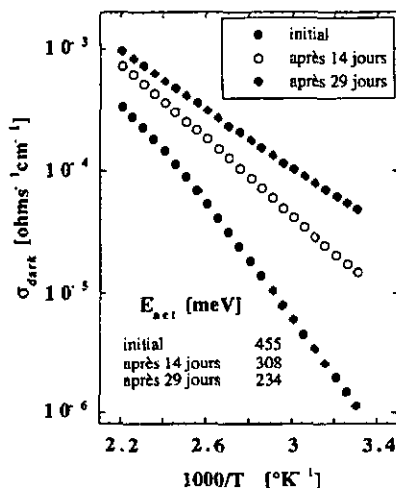


Figure 5.5 Conductivité sans illumination en fonction de la température ( $\sigma_{\text{dark}}(T)$ ) pour un échantillon  $\mu\text{-Si:H}$  (X271097) déposé à 10 watts. Cet échantillon correspond aux échantillons déposés à basse puissance de la série en puissance n° 1. L'effet du temps (initial se réfère à la mesure effectuée directement après le dépôt) passé à l'air ambiant est une augmentation de la conductivité et une diminution de l'énergie d'activation ( $E_{\text{act}}$ ).

Vepřek et Curtins [Vepřek83, Curtins86] ont montré, à l'aide de mesures d'absorption infrarouge, que pour le silicium polycristallin l'oxygène interagit avec les liaisons faibles Si-Si (aux joints de grains). Nous verrons (§ 5.2.4) que malheureusement pour nos échantillons la post-oxydation n'est en général pas détectable par cette technique, sauf cas exceptionnel. Le déplacement du niveau de Fermi vers la bande de conduction indique l'apparition de défauts de type donneur, mais la complexité des états possibles de l'oxygène

<sup>1</sup> X271097: déposé dans un réacteur différent de celui utilisé pour les séries en dilution et en puissance n°s 1 et 2, les paramètres de dépôt (10 watts, concentration de 5%) ne sont pas représentatifs par rapport à celles-ci. Cette couche correspond toutefois aux échantillons déposés à basse puissance de la série en puissance n° 1.

dans le silicium cristallin et son interaction avec le carbone (voir par exemple Möller [Möller93]) ne permettent pas à ce stade plus de précision, cela d'autant plus que l'oxygène interagit probablement avec les joints de grains (amorphes) plutôt qu'avec la phase cristalline.

### 5.2.3 Effet de la post-oxydation sur $\sigma_{\text{photo}}$ , $L_{\text{amb}}$ et $\mu\tau$ évalués par TOF

La post-oxydation ayant été observée seulement en fin de travail, nous n'avons pas pu mesurer les paramètres du transport en fonction du temps passé à l'air ambiant pour les échantillons présentés jusqu'ici. Nous avons toutefois fait déposer un échantillon microcristallin intrinsèque (B090398<sup>2</sup>,  $\sigma_{\text{dark}}$  initial  $\approx 1.9 \times 10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), afin d'étudier  $L_{\text{amb}}$  et  $\sigma_{\text{photo}}$  au cours du temps depuis sa sortie du réacteur. Cet échantillon a été déposé dans un réacteur différent de tous ceux présentés jusqu'ici, mais il correspond toutefois aux échantillons déposés à basse puissance de la série en puissance n° 1. Les résultats sont présentés à la figure 5.6. Pour cette couche, la longueur ambipolaire reste stable pendant environ 2 jours avant de décroître. La photoconductivité semble par contre décroître pendant un jour, et ensuite cette tendance s'inverse et elle augmente. L'oxydation a donc un effet visible sur les mesures de la longueur de diffusion et de la photoconductivité. Il faudrait évidemment poursuivre les mesures, afin de voir si l'on atteint une saturation et après quel laps de temps.

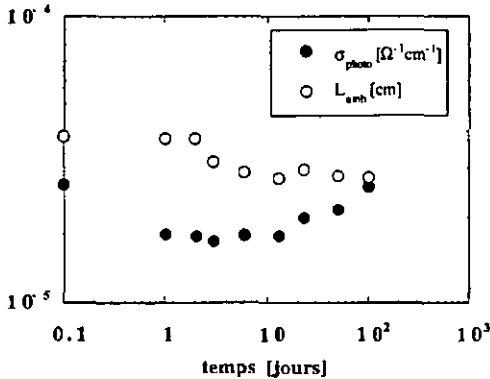


Figure 5.6  $\sigma_{\text{photo}}$  et  $L_{\text{amb}}$  (génération  $\approx 1.5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ ) en fonction du temps d'exposition à l'air ambiant pour un échantillon microcristallin intrinsèque (B090398), correspondant aux échantillons déposés à basse puissance de la série en puissance n° 1.

Il est également très intéressant de représenter la position du niveau de Fermi au cours du temps pour cet échantillon, position évaluée par le paramètre  $b$  (voir équation (3.20)

<sup>2</sup>B090398: déposé dans un réacteur différent de celui utilisé pour les séries en dilution et en puissance n°s 1 et 2, les paramètres de dépôt (12 watts, concentration de 5%) ne sont pas représentatifs par rapport à celles-ci. Cette couche correspond toutefois aux échantillons déposés à basse puissance de la série en puissance n° 1.

et figure 3.14) à partir de  $L_{\text{amb}}$  et de  $\sigma_{\text{photo}}$ . L'augmentation de  $b$  avec le temps (figure 5.7) indique un mouvement du niveau de Fermi vers la bande de conduction à partir du deuxième jour passé à l'air.

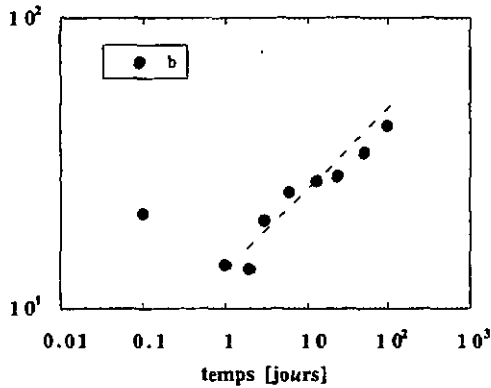


Figure 5.7 Paramètre  $b$  (génération  $\approx 1.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) en fonction du temps d'exposition à l'air ambiant pour un échantillon microcristallin intrinsèque (B090398), correspondant aux échantillons déposés à basse puissance de la série en puissance n° 1. L'augmentation de la valeur de  $b$  à partir du deuxième jour indique un mouvement du niveau de Fermi vers la bande de conduction. La ligne tirée ne sert qu'à relever le propos du texte.

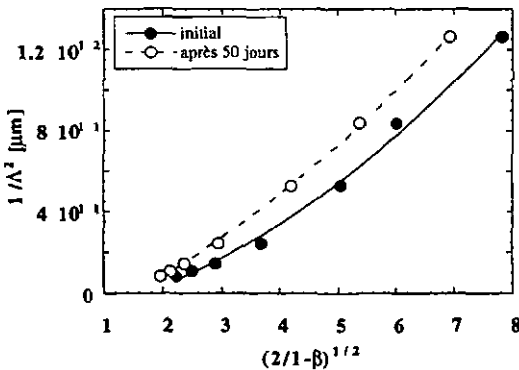


Figure 5.8 Effet de la post-oxydation sur la forme du graphe de Balberg pour un échantillon microcristallin intrinsèque (B090398), correspondant aux échantillons déposés à basse puissance de la série en puissance n° 1. Initial se réfère à la mesure effectuée la même journée que le dépôt.

Les effets de l'oxydation sur ces paramètres du transport, pour cet échantillon particulier, sont donc similaires à un léger dopage de type  $\langle n \rangle$ . Remarquons que cela est compatible avec les observations pour la conductivité sans illumination ( $\sigma_{\text{dark}}$ ) et l'énergie d'activation, comme nous l'avons montré au paragraphe précédent.

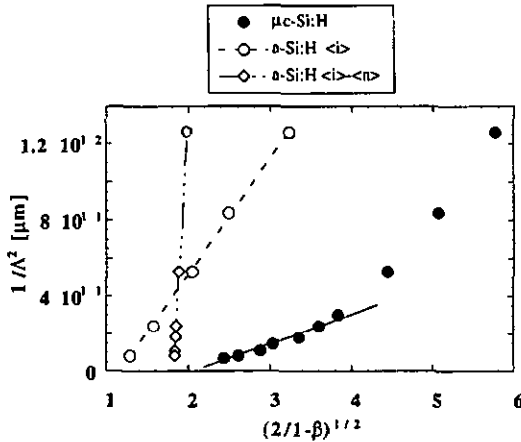


Figure 5.9 Graphe de Balberg d'un échantillon amorphe intrinsèque "standard" ( $\text{a-Si:H} \langle i \rangle$ ) et du même échantillon recouvert d'une couche dopée de type  $\langle n \rangle$  ( $\text{a-Si:H} \langle i \rangle - \langle n \rangle$ , 0,2 ppm de phosphine ( $\text{PH}_3$ ), dopage uniforme). Aucune déviation par rapport à la relation linéaire attendue n'est observée. L'effet de la couche  $\langle n \rangle$  (diminution de l'ordonnée à l'origine et donc diminution de  $L_{\text{amb}}$ ) est similaire à un dopage type  $\langle n \rangle$  de l'échantillon ([Sauvain92]). En comparaison, un échantillon  $\mu\text{-Si:H}$  est représenté. Remarquons qu'on ne peut comparer directement l'échantillon  $\mu\text{-Si:H}$ , mesuré avec une intensité de  $20 \text{ mWcm}^{-2}$ , et les échantillons  $\text{a-Si:H}$ , mesurés avec une intensité 10 fois inférieure pour éviter une dégradation induite par la lumière.

Au chapitre 3 nous avons montré que pour les échantillons  $\mu\text{-Si:H}$ , le graphe de Balberg présente souvent une courbe à la place de la relation linéaire attendue. Nous avons alors conclu que l'hypothèse des conditions de validité non satisfaites plutôt qu'un effet de surface expliquait ces observations. L'oxydation des échantillons est assimilable à un effet de surface. Nous apportons pourtant ici deux arguments supplémentaires en faveur des conditions de validité de la mesure SSPG non satisfaites comme raison de la déviation par rapport à la relation linéaire attendue dans le graphe de Balberg. En effet, pour l'échantillon mentionné ci-dessus, la déviation existe aussi bien immédiatement après le dépôt (temps nécessaire au dépôt de contacts et à la mesure inférieur à une demi-journée) qu'après 50 jours, comme on peut le voir à la figure 5.8. En sachant que l'oxydation de la surface des échantillons microcristallins donne un caractère type  $\langle n \rangle$  à nos échantillons, nous avons également essayé de reproduire le cas d'une couche de surface de type  $\langle n \rangle$  (sans gradient de dopage en épaisseur toutefois) sur un échantillon intrinsèque, afin de voir quel est son effet sur le graphe de Balberg. Pour cela nous avons utilisé l' $\text{a-Si:H}$  pour lequel nous n'avons jamais constaté de déviation par rapport à la droite attendue. Nous avons déposé une couche amorphe "standard", de l'ordre de  $1.5 \mu\text{m}$

d'épaisseur, recouverte d'une couche dopée de type <n> (0.2 ppm de phosphine ( $\text{PH}_3$ )) dont l'épaisseur est de l'ordre de 0.05  $\mu\text{m}$ . L'effet de cette couche de surface, comme on peut le voir à la figure 5.9, revient à changer la pente de la relation linéaire du graphe de Balberg, mais cette relation reste clairement linéaire. Comme nous l'avions conclu au chapitre 4, l'effet de la surface, assimilé dans notre cas à l'oxydation de nos échantillons, ne semble donc pas non plus être l'explication des déviations observées dans le graphe de Balberg pour le  $\mu\text{-Si:H}$ . Cela conforte l'hypothèse des conditions de validité non satisfaites comme raison de ces déviations.

Si nous n'avons pas étudié plus en détail l'effet de l'oxydation au cours du temps sur  $L_{\text{amb}}$  et  $\sigma_{\text{photo}}$ , nous avons néanmoins vérifié, comme pour  $\sigma_{\text{dark}}$ , que les mesures faites jusqu'ici étaient stables (i.e. l'oxydation n'a plus d'effet sur nos mesures après un certain temps), comme on peut le voir par exemple à la figure 5.10 pour la série en puissance n° 1.

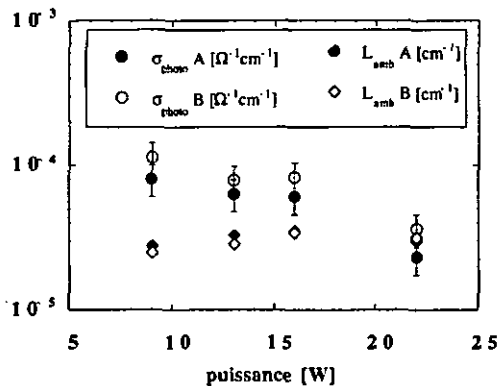


Figure 5.10 Stabilité en fonction du temps de  $\sigma_{\text{photo}}$  et  $L_{\text{amb}}$  pour la série en puissance n° 1.  $\sigma_{\text{photo A}}$  et  $L_{\text{amb A}}$  correspondent aux mesures effectuées après environ 4 mois,  $\sigma_{\text{photo B}}$  et  $L_{\text{amb B}}$  aux mesures effectuées après environ 5 mois. L'effet de l'oxydation n'est plus perceptible sur ces paramètres après quatre mois.

Pour les mesures des produits  $\mu\tau$  obtenues par TOF, nous avons mentionné au chapitre 3 qu'outre une densité de défauts croissante, un autre phénomène pouvait expliquer la décroissance de  $\mu_p\tau_p$  alors que  $\mu_n\tau_n$  reste constant avec l'augmentation de la puissance de dépôt (voir figure 3.7). En effet, l'oxydation, si elle introduit des défauts négatifs à la surface, explique la décroissance de  $\mu_p\tau_p$  avec la puissance (les profils deviennent plus importants avec l'augmentation de la puissance, voir figure 5.2) alors que  $\mu_n\tau_n$  reste constant. Comme la génération des porteurs dans la mesure TOF se fait proche de la surface, cette mesure est particulièrement sensible aux profils d'oxygène. Remarquons encore que l'hypothèse de l'introduction de défauts négatifs correspond à un déplacement du niveau de Fermi vers la bande de conduction avec l'augmentation de la puissance de dépôt, contrairement au cas discuté dans le chapitre 3 où nous suggérions un mouvement du niveau de Fermi vers le milieu du "gap" dû à la densité de défauts profonds qui augmente. Dans le cas de la mesure TOF cependant, l'échantillon est protégé par le contact supérieur (voir figure 3.2), et l'oxydation ne

peut avoir lieu qu'entre le moment où l'on dépose la couche et le moment où l'on met le contact par-dessus celle-ci. Malheureusement, nous n'avons pas pu prendre la précaution ni d'effectuer le dépôt des contacts supérieurs rapidement, ni de mesurer le temps passé à l'air des échantillons utilisés. Les explications ci-dessus ne sont donc que des hypothèses, qu'il faudrait confirmer par des mesures plus systématiques. Ceci met clairement en évidence les problèmes posés par la post-oxydation: elle ajoute un paramètre supplémentaire, évoluant avec le temps, dans toutes les mesures effectuées. C'est un argument de plus en faveur de l'élaboration technologique de la protection des couches, déjà indispensable pour rester le plus proche possible des conditions expérimentales existant dans les cellules solaires. Nous verrons pourtant au chapitre 6 que l'évaluation de  $b$ , qui permet de savoir en tout temps l'évolution de la position du niveau de Fermi, est une alternative intéressante à la résolution de ce problème.

#### 5.2.4 Effet de la post-oxydation sur l'absorption dans l'infrarouge

Vepřek [Vepřek83] a montré que l'exposition à l'air ambiant est visible lors des mesures d'absorption dans l'infrarouge pour le silicium polycristallin. Il observe l'apparition de pics pour des nombres d'ondes de 1060 (liaisons Si-O) et 1120 (liaisons Si-O-Si)  $\text{cm}^{-1}$ . Nous avons comparé les spectres de la série en puissance n° 1 mesurés juste après le dépôt et ceux obtenus environ quatre mois plus tard. Comme on peut le voir à la figure 5.11, dans notre cas l'absorption d'impuretés n'implique pas l'apparition de pics autour de 1100  $\text{cm}^{-1}$ . Ceci est probablement dû à la limite de sensibilité du spectromètre, qui est pour l'oxygène de l'ordre de 0.5 % atomiques pour des échantillons dont l'épaisseur est de l'ordre de 6  $\mu\text{m}$  [Curtins86]. Si l'on considère la densité du c-Si ( $\approx 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ ) il faut avoir au minimum une densité d'oxygène moyenne de  $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  pour qu'elle soit détectée. Les mesures SIMS ont montré que si nous avons une concentration d'oxygène de l'ordre de  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  à la surface, par contre la moyenne de la concentration est plus faible ( $\approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  pour les échantillons les plus contaminés,  $\approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  pour les moins contaminés). Comme nos échantillons sont aussi trois fois plus minces que ceux de Curtins, la densité moyenne d'oxygène détectable est certainement surestimée par la valeur de 0.5 % atomiques. Le suivi de l'absorption infrarouge au cours du temps pour une période d'environ un mois (voir figure 5.12) montre clairement qu'un effet d'oxydation n'est à aucun moment détecté.

Notons encore que les différences que l'on observe entre le spectre "initial" et "oxydé" pour le même échantillon à la figure 5.11 sont dues à l'inhomogénéité en épaisseur de l'échantillon (l'inhomogénéité influence l'intensité du faisceau lumineux transmis puisque l'échantillon n'est pas positionné exactement de la même manière dans le faisceau pour les deux mesures).

La mesure de l'absorption infrarouge ne semble pas, dans la plupart des cas, un outil approprié pour la détection de la post-oxydation. Mais nous devons tout de même mentionner le cas de la série en puissance n° 3 pour laquelle la post-oxydation est clairement visible (voir figure 5.13) pour les échantillons déposés à plus de 35 watts (l'oxydation visible par IR après 20 jours augmente avec la puissance). Notons que l'apparition des pics autour de 1100  $\text{cm}^{-1}$  est la signature de l'oxygène interagissant avec les liaisons faibles Si-Si comme nous venons de le mentionner. Malheureusement des problèmes de contacts pour cette série ne nous permettent pas de relier cette oxydation avec les mesures du transport électronique.

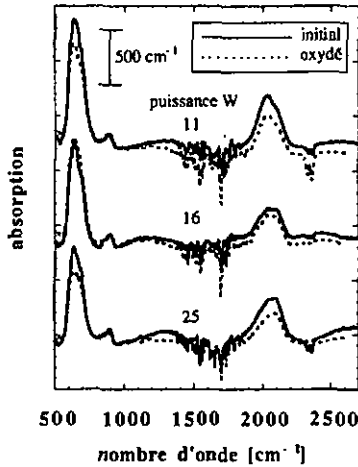


Figure 5.11 Spectre d'absorption infrarouge pour les échantillons déposés à 11, 16 et 25 watts de la série en puissance n° 1. Initial se réfère à la mesure effectuée directement après le dépôt, oxydé à la mesure effectuée environ quatre mois plus tard. Les spectres sont décalés verticalement pour la clarté du graphe.

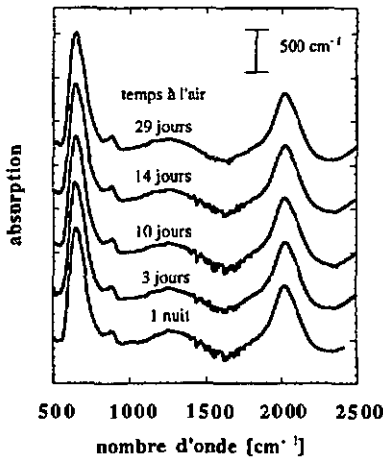


Figure 5.12 Spectre d'absorption infrarouge en fonction du temps d'exposition à l'air pour un échantillon  $\mu\text{c-Si:H}$  (X271097) déposé à 10 watts. Cet échantillon correspond aux échantillons déposés à basse puissance de la série en puissance n° 1. Les spectres sont décalés verticalement pour la clarté du graphe.

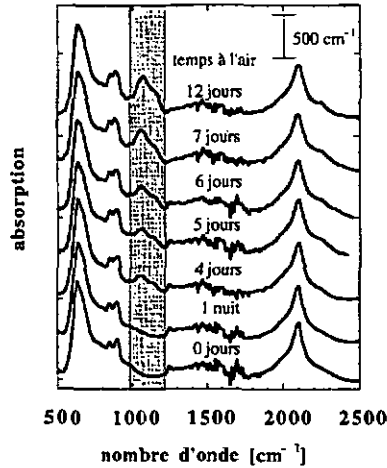


Figure 5.13 Spectre d'absorption infrarouge de l'échantillon déposé à 70 watts de la série en puissance n° 3. L'absorption due à l'oxygène est clairement visible entre 1000 et 1200  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.2.5 Effet de la structure sur la post-oxydation

Jusqu'ici nous n'avons pas pu mettre en évidence un effet de la structure sur la post-oxydation. En effet, si l'on considère les séries en puissance n°s 1 et 2, les changements de la structure sont pratiquement inexistantes pour la première (seul un très léger accroissement de la fraction cristalline a été suggéré, voir chapitre 2), mais elle a une orientation quasi idéale dans la direction  $\langle 220 \rangle$ , alors que pour la seconde les changements sont importants, particulièrement dans l'orientation préférentielle. La série en puissance n° 3, malgré une post-oxydation qui semble différente, présente une structure similaire à la série en puissance n° 2; pour s'en convaincre, nous avons résumé à la table 5.1 les résultats de nos mesures d'orientation préférentielle et de rugosité de surface ainsi que les effets de l'oxydation sur le comportement de  $\sigma_{\text{dark}}$ , sur les spectres d'absorption infrarouge (IR) et sur les profils d'oxygène mesurés par SIMS pour les trois séries en puissance.

Une explication pour le comportement de la série en puissance n° 3 est peut-être une porosité (fraction volumique de vide) différente par rapport aux séries n°s 1 et 2. Malheureusement cette porosité, si elle existe, ne semble pas donner lieu à une surface spéciale: les images AFM de cette série ne mettent pas en évidence une surface particulière. Si l'étude de l'oxydation en tant que telle est poursuivie dans le futur, une mesure de la porosité est nécessaire afin d'affirmer ou d'infirmer une relation entre celle-ci et l'importance de l'oxydation.

série	orientation préférentielle <220> <111>	rugosité de surface $R_a$ [Å]	comportement de $\sigma_{\text{dark}}$ avec l'oxydation	oxydation visible dans IR après 20 jours ou plus	profil d'oxygène par SIMS
série puissance n° 1	$\infty$ (<111> absent pour toute les puissances)	160 (pour toutes les puissances)	augmente	non	croissant avec la puissance
série puissance n° 2				*	croissant avec la puissance
30 watts	1.64	200	augmente	non mesuré	oui
40 watts	2.78	230	augmente	non mesuré	oui
50 watts	3.22	130	augmente	non mesuré	oui
60 watts	2.28	75	augmente	non mesuré	oui
70 watts	1.06	50	augmente	non mesuré	oui
série puissance n° 3					
20 watts	2.17	400	non mesurable	non	non mesuré
35 watts	2.11	160	non mesurable	oui	non mesuré
85 watts	1.23	110	non mesurable	oui	non mesuré

\* Les mesures SIMS de la série en puissance n° 2 donnent des profils de concentration d'oxygène similaires à ceux de la série en puissance n° 1, nous n'avons donc pas jugé utile de mesurer l'oxydation par IR dans ce cas, puisqu'elle n'est pas visible pour la série en puissance n° 1 (voir également la remarque sur la limite de détection de l'IR au paragraphe 5.2.4).

**Table 5.1** Comparaison des caractéristiques structurales (orientation préférentielle et rugosité de la surface) et de l'effet de l'oxydation (sur la conductivité  $\sigma_{\text{dark}}$ , sur les spectres d'absorption dans l'infrarouge (IR) et sur les profils d'oxygène mesurés par SIMS) pour nos trois séries en puissance.

### 5.3 Dégradation sous l'effet de la lumière

Dans le silicium amorphe, la dégradation de la qualité du matériau soumis à l'exposition de la lumière, appelée effet Staebler-Wronski [Staebler77] a été l'objet d'études intensives pendant plus de 20 ans. En effet, cette dégradation du matériau conduit à une diminution du transport électronique ( $\sigma_{\text{photo}}$  et  $L_{\text{amb}}$ ) et à une diminution des performances des cellules solaires (pour certains cas la réduction est supérieure à 30% par rapport au rendement initial). Pour les cellules microcristallines par contre, aucune dégradation due à la lumière n'a été observée jusqu'ici [Meier94]. C'est un avantage essentiel dans l'utilisation du  $\mu\text{-Si:H}$  en couches minces pour des cellules solaires par rapport à l'a-Si:H.

Pour le silicium amorphe il est généralement admis que l'exposition à la lumière introduit des états neutres dans la bande d'énergie interdite (liaisons pendantes  $D^0$ ), états qui augmentent le taux de recombinaison des porteurs libres. Stutzmann [Stutzmann85] suggère que ces liaisons pendantes sont créées en brisant les liens Si-Si faibles (liaisons tordues formant les queues de bandes) existant dans le matériau. La recombinaison bande à bande directe non radiative des paires électron-trou, excitées de façon optique, joue un rôle essentiel dans la création de défauts: elle apporte 1.5 eV d'énergie qui permet de briser une liaison faible et génère un défaut supplémentaire. Cet effet se limite de lui-même, le taux de création de nouvelles liaisons pendantes décroissant avec le carré de celles préexistantes, jusqu'à atteindre un équilibre entre la création et l'annihilation (thermique) de ces défauts.

L'effet de la dégradation sur le transport électronique a été étudié dans le cas de l'a-Si:H en mesurant la photoconductivité et la longueur ambipolaire [Sauvain94] pour des échantillons micro-dopés (quelques ppm de bore ( $B_2H_6$ ) ou de phosphine ( $PH_3$ )) et pour des échantillons intrinsèques (niveau de Fermi au milieu du "gap"). La photoconductivité décroît systématiquement avec le temps d'exposition à la lumière, mais le taux de décroissance dépend fortement du niveau de Fermi initial. La longueur ambipolaire reste par contre constante, sauf pour les échantillons intrinsèques où  $L_{\text{amb}}^2$  diminue de la même manière que  $\sigma_{\text{photo}}$ . Ces comportements sont explicables en supposant que tous les défauts créés sont neutres, et en se souvenant que la photoconductivité est une mesure du transport des porteurs majoritaires, alors que  $L_{\text{amb}}$  est une mesure du transport des porteurs minoritaires. Pour les échantillons micro-dopés (type  $\langle n \rangle$  ou  $\langle p \rangle$ ) les défauts profonds existant avant la dégradation sont essentiellement des défauts chargés ( $D^-/D^+$ , voir § 1.3.2). L'accroissement de la densité des défauts profonds neutres  $D^0$  a un effet très important sur  $\sigma_{\text{photo}}$  (porteur majoritaire capturé par un défaut neutre), alors que pour  $L_{\text{amb}}$  (porteur minoritaire capturé par un défaut chargé) cet effet n'est pas perceptible. Pour les échantillons intrinsèques la majorité des défauts profonds existant avant la dégradation sont neutres ( $D^0$ ); les deux types de porteurs sont dans ce cas capturés par ce type de défaut et un accroissement de leur densité a un effet sur  $\sigma_{\text{photo}}$  et sur  $L_{\text{amb}}$ .

Contrairement au cas de l'a-Si:H, l'effet de l'exposition à la lumière sur le transport électronique du  $\mu\text{-Si:H}$  n'a pas été étudié de façon systématique jusqu'ici. Flückiger [Flückiger95.2] a examiné la dégradation d'échantillons  $\mu\text{-Si:H}$  déposés par PECVD à 70 MHz, sans purificateur de gaz. En étudiant la conductivité sous illumination ( $\sigma_{\text{photo}} + \sigma_{\text{dark}}$ ) en fonction du temps de dégradation, il observe une augmentation de celle-ci pour une couche compensée (adjonction de bore, couche "mid-gap") laissant supposer un effet Staebler-Wronski inversé. En examinant plus attentivement  $\sigma_{\text{photo}}$  et  $\sigma_{\text{dark}}$ , il conclut que le photocourant est peu,

voire pas du tout, influencé par un effet de dégradation. La variation dans la conductivité sous illumination est dans son cas principalement due à la variation de  $\sigma_{\text{dark}}$ . L'oxydation de surface telle que nous l'avons observée dans nos échantillons est probablement l'explication de cet effet Staebler-Wronski inverse.

Kondo [Kondo98] arrive à la même conclusion en mesurant la densité de liaisons pendantes par ESR (Electron Spin Resonance) et en examinant les liaisons Si-O-Si par absorption infrarouge. Pour lui la formation de liaisons pendantes neutres ( $\text{D}^0$ ) et l'oxydation de la surface sont liées. Il propose un modèle de courbure de bande en supposant que si l'échantillon est de type légèrement  $\langle n \rangle$ , l'oxydation fixe le niveau de Fermi à la surface proche du milieu du "gap" et une déplétion des liaisons pendantes chargées négativement se forme ( $\text{D}^-$  majoritaires dans le matériau type  $\langle n \rangle$  deviennent neutres  $\text{D}^0$ ). D'autre part si l'échantillon a son niveau de Fermi proche du milieu du "gap" initialement (soit parce qu'il est intrinsèque soit parce qu'il contient beaucoup de défauts), on ne voit pas de changement dans la densité de défauts. Liu [Liu86] a mesuré une dégradation (en mesurant  $\sigma_{\text{dark}}$  et  $\sigma_{\text{photo}}$ ) décroissante avec la taille des cristallites dans ses échantillons microcristallins. En considérant son matériau comme constitué de cristallites noyées dans une matrice amorphe, il explique la dégradation par l'effet de la phase amorphe. Lorsque la taille des cristallites atteint 120 Å (et plus) il n'observe plus de dégradation dans les échantillons. Nous mentionnerons encore les résultats de Matsumoto pour du silicium poreux (structure Si terminée avec de l'hydrogène, [Matsumoto98]) qui fait état pour la première fois d'une décroissance de la densité de liaisons pendantes neutres (mesure ESR) lors d'une dégradation induite par la lumière, mais elle aussi liée à l'oxydation. En examinant les résultats de l'absorption dans l'infrarouge, il s'aperçoit que la dégradation lumineuse accélère l'accroissement de l'oxydation (accroissement des liens Si-O-Si, donc une diminution de la densité de  $\text{D}^0$ ), sans induire une désorption de l'hydrogène (on ne "casse" pas les liaisons Si-H, i.e. on n'augmente pas la densité de  $\text{D}^0$ ). Il suggère donc que l'état d'oxydation de l'échantillon peut avoir une influence sur son état de dégradation. Les mesures de dégradation effectuées jusqu'ici montrent que les effets observés sont dus soit à l'oxydation, soit à la fraction volumique d'a-Si:H contenu dans le matériau. A notre connaissance personne n'a observé de dégradation sous l'effet de la lumière (dans le sens étendu pour l'a-Si:H).

De la même manière que pour l'a-Si:H, nous avons cherché à connaître l'effet de la dégradation sous l'effet de la lumière sur nos échantillons microcristallins. Pour cela nous avons mesuré  $\sigma_{\text{photo}}$  et  $L_{\text{amb}}$  afin d'observer le comportement des porteurs majoritaires et minoritaires, quel que soit le type ( $\langle n \rangle$ ,  $\langle p \rangle$  ou intrinsèque) des échantillons. La dégradation a été effectuée avec un laser Krypton (647 nm), sur des échantillons oxydés.

Nous avons commencé d'étudier le comportement des échantillons  $\mu\text{-Si:H}$  exposés à la lumière dès les premières cellules déposées par notre groupe, puisque les résultats obtenus sur celles-ci indiquaient une absence de dégradation induite par la lumière. En effet, cet aspect est l'un des avantages du  $\mu\text{-Si:H}$  par rapport à l'a-Si:H, et il était fondamental de confirmer par la mesure des couches et de façon similaire à ce qui avait été fait pour l'a-Si:H cette absence de dégradation. Nos premiers résultats portent donc sur une couche microcristalline<sup>3</sup> dont le caractère intrinsèque ( $\sigma_{\text{dark}} = 1.5 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  à température ambiante) a été obtenu par

<sup>3</sup>H071293: déposé dans un réacteur différent de celui utilisé pour les séries en dilution et en puissance n<sup>os</sup> 1 et 2, les paramètres de dépôt (7 watts, concentration de 2-3% [Meier94]) ne sont pas représentatifs par rapport à celles-ci. Le niveau intrinsèque a de plus été obtenu par microdopage et non pas par l'utilisation du purificateur de gaz.

compensation avec quelques ppm de bore [Meier94]. Nous avons examiné la longueur ambipolaire et la photoconductivité pendant plus de 7 heures et pour des intensités allant jusqu'à  $5 \text{ Wcm}^{-2}$ : même dans ces conditions, nous n'avons pas observé de dégradation dans les valeurs de  $\sigma_{\text{photo}}$  et de  $L_{\text{amb}}$ . En comparaison, pour un échantillon amorphe [Sauvain92] la dégradation pour une intensité de  $170 \text{ mWcm}^{-2}$  et pour le même laps de temps est clair (voir figure 5.14).

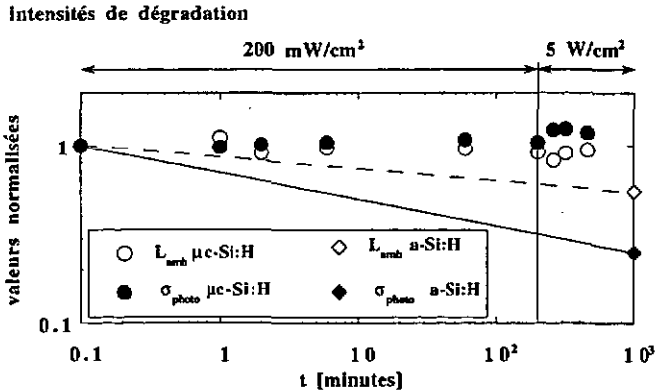


Figure 5.14 Comportement de  $L_{\text{amb}}$  et de  $\sigma_{\text{photo}}$  sous dégradation lumineuse pour un échantillon microcristallin intrinsèque oxydé (H071293, voir la note de fond de page n° 93). Il est clair ici que la dégradation n'a pas d'influence sur les mesures de  $\sigma_{\text{photo}}$  et  $L_{\text{amb}}$ . En comparaison la dégradation lumineuse d'un échantillon amorphe pour le même temps de dégradation et pour une intensité de  $170 \text{ mWcm}^{-2}$  selon Sauvain [Sauvain92].

Nous avons de même effectué des essais de dégradation pour les échantillons déposés avec le purificateur de gaz. En soumettant les couches à une intensité de  $200 \text{ mW/cm}^2$  (soit une génération de l'ordre de  $2 \times 10^{21} \text{ s}^{-1} \text{cm}^{-3}$ , toujours avec le laser krypton), pour au moins 30 minutes, aucun effet de dégradation n'a été observé sur  $\sigma_{\text{photo}}$  et  $L_{\text{amb}}$ . Même l'échantillon de concentration 5% de la série en dilution, le plus susceptible de dégrader puisque le plus proche des conditions de dépôt d'a-Si:H, reste stable (voir figure 5.15). Toutes nos mesures ont été effectuées au moins quatre mois après le dépôt, de telle façon que l'effet de l'oxydation ne soit plus perceptible sur  $L_{\text{amb}}$  et  $\sigma_{\text{photo}}$  (comme on l'a vu à la figure 5.10). Nous pouvons donc affirmer qu'avec les paramètres d'illumination décrits ci-dessus et en utilisant  $\sigma_{\text{photo}}$  et  $L_{\text{amb}}$  pour étudier l'effet Staebler-Wronski, nos couches microcristallines sont insensibles à la dégradation induite par la lumière.

Comme la taille de nos cristallites est de l'ordre de  $200 \text{ \AA}$  et que la fraction volumique d'amorphe dans nos échantillons est de l'ordre de 10 à 15% [Torres98], nos résultats sont en accord avec ce qui a été observé par les auteurs cités ci-dessus. Mais cette absence de dégradation est très surprenante. En effet le  $\mu\text{-Si:H}$  se compose du point de vue du transport électronique de façon très similaire à l'a-Si:H (valeurs de  $\sigma_{\text{photo}}$ ,  $L_{\text{amb}}$  et  $\mu\tau(\text{TOF})$  semblables, lois de puissance des différents paramètres en fonction de la génération

équivalentes etc.). L'absence d'effet dû à l'exposition à la lumière sur  $\sigma_{\text{photo}}$  et  $L_{\text{amb}}$  est la première indication de la possibilité de mécanismes de transport différents dans le  $\mu\text{-Si:H}$  par rapport à l'a-Si:H lors de mesures coplanaires. Une hypothèse envisageable pour l'absence de dégradation est la densité de liens Si-Si faibles susceptibles d'être brisés, existants à la surface des joints de grains par rapport à la densité volumique totale des liens Si-Si dans le silicium microcristallin. En effet, la fraction volumique d'amorphe (joints de grains) est de l'ordre de 10 à 15% par rapport au volume total à prendre en considération dans le cas de l'a-Si:H. Cette explication permettrait de concilier un transport dans le  $\mu\text{-Si:H}$  équivalent au transport dans le cas de l'amorphe, tout en expliquant l'absence de dégradation.

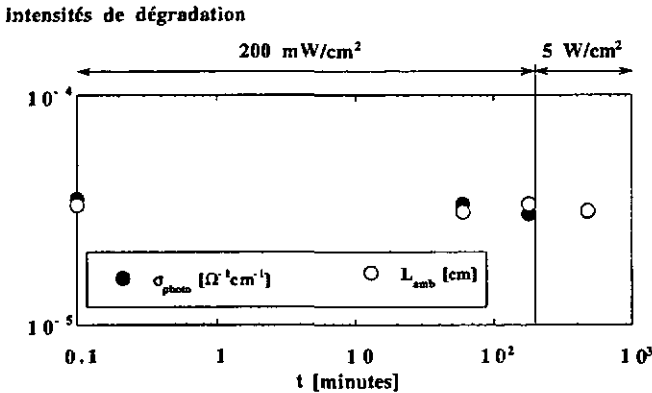


Figure 5.15 Comportement de  $L_{\text{amb}}$  et de  $\sigma_{\text{photo}}$  sous dégradation lumineuse pour l'échantillon de concentration 5% ( $\text{SiH}_4/(\text{SiH}_4+\text{H}_2)$ ) de la série en dilution (échantillon oxydé).

## 5.4 Conclusions

Ce chapitre a mis en évidence les effets de la post-oxydation et de la dégradation induite par la lumière (effet Staebler-Wronski) sur le silicium microcristallin.

La post-oxydation de nos couches microcristallines lorsqu'elles sont exposées à l'air ambiant après leur dépôt, introduit des profils de concentration d'oxygène de la surface vers l'intérieur des échantillons. Contrairement aux couches, les cellules solaires sont stables, protégées vraisemblablement par les couches  $\langle n \rangle$  et  $\langle p \rangle$  et/ou par les contacts. Nous n'avons donc pas étudié ici l'oxydation en tant que telle, mais plutôt cherché à savoir quelle est son influence sur les mesures du transport électronique que nous avons déjà réalisées. Nous avons également vérifié que les mesures présentées jusqu'ici, si elles ont été effectuées sur des échantillons oxydés, sont néanmoins stables.

L'effet de la post-oxydation sur la conductivité  $\sigma_{\text{dark}}$  est l'augmentation de celle-ci pour les couches oxydées par rapport à leur état initial. Cela est d'autant plus marqué que  $\sigma_{\text{dark}}$

à la sortie de la chambre de dépôt est bas. Cette augmentation de la conductivité est liée à la diminution de l'énergie d'activation, indiquant un déplacement du niveau de Fermi vers la bande de conduction. Une explication envisageable pour ce phénomène est l'interaction de l'oxygène avec les liaisons Si-Si faibles aux joints de grains, introduisant des défauts de type donneur. Les mesures de  $L_{\text{amb}}$  et  $\sigma_{\text{photo}}$  en fonction du temps passé à l'air ambiant confirme cette hypothèse. Nous avons mis cela plus particulièrement en évidence en représentant l'augmentation de la valeur du paramètre  $b$  (lié au déplacement du niveau de Fermi vers la bande de conduction) avec le temps d'exposition à l'air de l'échantillon.

Malheureusement nous ne pouvons pas, en principe, détecter pour nos couches l'oxydation par absorption infrarouge (limitation due à la sensibilité du spectromètre) et nous ne pouvons donc pas certifier que l'oxygène interagit vraiment sur les liaisons Si-Si faibles. Nous pensons tout de même que cette explication est valide, comme l'ont démontré Curtins et Vepřek pour le silicium polycristallin. En effet, pour une série particulière (série en puissance n° 3), nous avons pu observer l'apparition au cours du temps de pics liés aux liaisons Si-O-Si et Si-O dans l'absorption infrarouge. Toutefois nous ne comprenons pas encore pourquoi pour cette série l'oxydation est visible (donc plus importante), puisque la structure des échantillons n'a pas pu pour l'instant être reliée à l'oxydation. Une mesure de la porosité des couches reste cependant à effectuer.

L'effet de la dégradation induite par la lumière, même si le  $\mu\text{-Si:H}$  semble avantagé dans ce domaine par rapport à l'a-Si:H puisque les cellules solaires microcristallines sont stables sous illumination, n'a pas été étudié jusqu'ici de façon systématique. Il semble toutefois, suivant divers auteurs, que la post-oxydation plutôt que la dégradation telle qu'on l'entend pour l'a-Si:H soit à l'origine des variations de densités de défauts observées. Pour notre part nous n'avons jamais mesuré (en utilisant les mêmes paramètres de contrôle que dans le cas de l'a-Si:H, soit  $L_{\text{amb}}$  et  $\sigma_{\text{photo}}$ ) de dégradation sur nos échantillons. Ceux-ci sont toutefois suffisamment oxydés pour éviter les variations dues à une incorporation d'oxygène toujours en cours. Pour un échantillon intrinsèque nous avons démontré que même pour une exposition de plus de 7 heures, sous une intensité lumineuse allant jusqu'à  $5 \text{ Wcm}^{-2}$ , la photoconductivité et la longueur ambipolaire restent constantes. Une hypothèse que nous pouvons avancer pour expliquer cette absence de dégradation est la densité de liaisons Si-Si faibles (qui sont brisées lors du phénomène de la dégradation) réduite par rapport à l'a-Si:H (les joints de grains sont susceptibles d'être dégradés dans le  $\mu\text{-Si:H}$  alors que dans l'a-Si:H tout le volume est concerné).

Remarquons que l'absence de dégradation est l'une des premières indications d'un transport électronique différent dans les couches  $\mu\text{-Si:H}$  par rapport aux couches a-Si:H, et dans ce sens la compréhension de cette différence est fondamentale pour la suite de l'étude du transport électronique.

## Chapitre 6

# TRANSPORT ELECTRONIQUE DANS LE $\mu\text{-Si:H}$ ET DANS L' $\text{a-Si:H}$ : SIMILITUDES ET DIFFERENCES

---

*"Plus ça change, plus c'est la même chose."  
Alphonse Karr (1808-1890)*

### 6.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons tout d'abord comparer les transports électroniques coplanaires du  $\mu\text{-Si:H}$  et de l' $\text{a-Si:H}$ . Nous avons vu (illustration de la transition de l' $\text{a-Si:H}$  au  $\mu\text{-Si:H}$  par la série de dilution, voir chapitres 3 et 4) que la photoconductivité et la longueur ambipolaire sont du même ordre de grandeur ou plus élevées dans le  $\mu\text{-Si:H}$  que dans l' $\text{a-Si:H}$ .  $L_{\text{amb}}$  et  $\sigma_{\text{photo}}$  seront examinés ici en fonction de la position du niveau de Fermi dans la bande d'énergie interdite, position qui est contrôlée par le paramètre  $b$  introduit au chapitre 3 (équation (3.20) et figure 3.14). La représentation de  $L_{\text{amb}}$  et  $\sigma_{\text{photo}}$  en fonction de la position du niveau de Fermi permet de comparer des échantillons  $\mu\text{-Si:H}$  et  $\text{a-Si:H}$  ayant un rapport de porteurs libres ( $b \propto n_f/p_f$ ) équivalent.  $L_{\text{amb}}^2$ ,  $\sigma_{\text{photo}}$  et  $b$  suivant des lois de puissance en fonction du taux de génération (de façon similaire dans le  $\mu\text{-Si:H}$  et l' $\text{a-Si:H}$ ) nous allons également discuter les valeurs des exposants de ces lois de puissance dans le cas du silicium microcristallin.

Nous allons ensuite reprendre l'idée développée pour l' $\text{a-Si:H}$  [Pipoz92], c'est à dire représenter les produits  $\mu\sigma\tau^R$  des porteurs minoritaires (extraits de  $L_{\text{amb}}$ ) et des porteurs majoritaires (extraits de  $\sigma_{\text{photo}}$ ) en fonction du niveau de Fermi pour chaque échantillon microcristallin. Jusqu'ici nous avons tenté d'expliquer nos observations sur les paramètres du transport du  $\mu\text{-Si:H}$ , plus particulièrement sur  $\sigma_{\text{photo}}$  (§ 3.3.1) et sur  $L_{\text{amb}}$  (§ 4.4.2), par des variations structurelles, par la variation de la densité des défauts profonds et par l'incorporation d'oxygène. Les séries en puissance nos 1 et 2 ont particulièrement mis en évidence la difficulté de donner une raison claire aux influences observées sur ces paramètres, puisque les causes de celles-ci interagissent ensemble sans distinction. Nous montrerons qu'avec cette nouvelle représentation on peut facilement expliquer le comportement des produits  $\mu\sigma\tau^R$ . Nous verrons en outre que les produits  $\mu\sigma\tau^R$  mesurés dans le  $\mu\text{-Si:H}$  se comportent de la même manière, en fonction de la position du niveau de Fermi dans le "gap", que les produits  $\mu\sigma\tau^R$  mesurés dans l' $\text{a-Si:H}$ .

Forts de cette constatation, nous comparerons également le transport stationnaire ( $L_{\text{amb}}$ ,  $\sigma_{\text{photo}}$ ) avec le transport transitoire (TOF). En examinant les produits  $\mu\tau$  stationnaires et les produits  $\mu\tau$  transitoires, également en fonction de  $b$ , nous verrons que de façon similaire au

cas de l' $\text{a-Si:H}$ , il existe pour le  $\mu\text{-Si:H}$  une différence entre les produits  $\mu\tau$  stationnaires et transitoires des porteurs majoritaires alors que pour les porteurs minoritaires les valeurs correspondent.

En conclusion de la première partie de ce chapitre (§ 6.2), nous serions tentés d'appliquer tel quel le modèle de recombinaison développé pour l' $\text{a-Si:H}$  (recombinaison via les liaisons pendantes ayant trois états de charge, voir chapitre 1) au  $\mu\text{-Si:H}$ . Et cela d'autant plus que le paramètre  $\mu\tau_0$  introduit par Beck [Beck96.2], destiné à relier la qualité du matériau à partir des mesures de  $L_{\text{amb}}$  et  $\sigma_{\text{photo}}$  (effectuées sur les couches) aux résultats obtenus dans les cellules, semble prédire les performances de celles-ci.

Nous devons malgré cela rester prudents quant à nos conclusions, car les mesures effectuées sur les cellules solaires montrent clairement que le transport électronique dans une structure p-i-n microcristalline est différent du transport dans une structure p-i-n amorphe (§ 6.3.1). De plus, l'absence de dégradation induite par la lumière (§ 5.3), le fait que les queues de bandes n'ont pas d'influence sur le transport (TOF, § 3.2.3) ainsi que les premiers résultats obtenus sur la diffusion perpendiculaire au substrat ("Surface PhotoVoltage method", SPV, § 6.3.2) pour le  $\mu\text{-Si:H}$  sont des indications d'un transport qui n'est de loin pas similaire dans les deux types de matériaux.

## 6.2 Similitudes des transports électroniques du $\mu\text{-Si:H}$ et de l' $\text{a-Si:H}$

### 6.2.1 Le paramètre $b$

Comme nous l'avons déjà mentionné aux chapitres 3 et 4, la photoconductivité ainsi que la longueur ambipolaire du  $\mu\text{-Si:H}$  sont comparables, ou supérieures, aux valeurs obtenues pour l' $\text{a-Si:H}$ . Nous avons mesuré ces deux paramètres pour différents échantillons microcristallins, déposés selon la technique habituelle dans notre laboratoire et, en comparaison, pour deux échantillons amorphes (obtenus avec une haute dilution d'hydrogène). Les valeurs de  $L_{\text{amb}}$  et de  $\sigma_{\text{photo}}$  sont représentées en fonction de la position du niveau de Fermi dans la bande d'énergie interdite, position contrôlée par le paramètre  $b$  (figure 6.1).

La représentation en fonction de la position du niveau de Fermi nous permet d'une part de comparer les échantillons  $\mu\text{-Si:H}$  entre eux et d'autre part de les comparer avec des échantillons  $\text{a-Si:H}$ . En effet, si l'on veut comparer les échantillons microcristallins avec les échantillons amorphes, il est nécessaire d'utiliser le paramètre  $b$ . Celui-ci permet de comparer le transport électronique pour des échantillons ayant un rapport  $n_T/p_T$  équivalent, même si les valeurs de leurs bandes d'énergie interdite et les mécanismes de recombinaison sont différents (nous rappelons ici que  $b$ ,  $\sigma_{\text{photo}}$  et  $L_{\text{amb}}$  sont évalués sans supposer a priori un modèle de recombinaison particulier, voir § 3.3). La figure 6.1 nous permet donc d'affirmer que pour une même valeur de  $b$  (avec l'hypothèse supplémentaire d'un rapport des mobilités de bande des deux types de porteurs dans le  $\mu\text{-Si:H}$  équivalent à celui existant dans l' $\text{a-Si:H}$ ), les valeurs de  $\sigma_{\text{photo}}$  et de  $L_{\text{amb}}$  dans notre silicium microcristallin sont supérieures aux valeurs de ces mêmes paramètres mesurés dans l' $\text{a-Si:H}$ .

De plus, si le modèle des liaisons pendantes avec trois états de charge est valable pour le  $\mu\text{-Si:H}$ , cela implique que les temps de recombinaison (et donc  $L_{amb}$  et  $\sigma_{photo}$ ) ne sont pas seulement fonctions de la densité des défauts profonds (paramètre de la qualité du matériau), mais également de l'état de charge des liaisons pendantes (paramètre dépendant des conditions expérimentales) qui détermine le chemin de recombinaison (chapitre 1). Cet état de charge est donné par les fonctions d'occupation des liaisons pendantes (voir § 1.3.2 et [Hubin94]), qui sont elles-mêmes fonction du rapport  $n/p$ , donc de  $b$ . Il est dès lors évident qu'une représentation en fonction de  $b$  est nécessaire pour pouvoir comparer les échantillons  $\mu\text{-Si:H}$  entre eux, comme nous allons le voir en détail au § 6.2.3.

Rappelons toutefois qu'il s'agit ici du transport électronique mesuré de façon coplanaire, soit perpendiculairement aux structures allongées observées dans nos échantillons, contrairement au cas des cellules solaires où le transport est mesuré parallèlement à ces structures. Nous verrons (§ 6.2.4) qu'en combinant  $L_{amb}$  ( $\mu_p^0 \tau_p^R$ ) et  $\sigma_{photo}$  ( $\mu_n^0 \tau_n^R$ ) mesurés de façon coplanaire, il semble que nous puissions tout de même prédire la qualité du transport dans la cellule solaire à partir du transport coplanaire mesuré dans la couche intrinsèque.

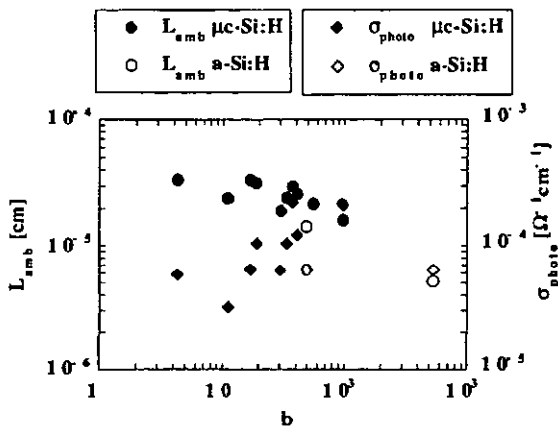


Figure 6.1 Longueur de diffusion ambipolaire ( $L_{amb}$ ) et photoconductivité ( $\sigma_{photo}$ ) en fonction de  $b$  ( $b = \mu_n^0 n_f / \mu_p^0 p_f$ ) pour une génération d'environ  $1.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Les valeurs pour les échantillons amorphes (obtenus avec une dilution d'hydrogène élevée) sont extrapolées (avec les lois de puissances de  $L_{amb}$  et  $\sigma_{photo}$  en fonction de la génération) à partir d'un taux de génération beaucoup plus faible pour éviter les phénomènes de dégradation induits par la lumière. Dans le cas de l' $\text{a-Si:H}$ , le matériau est considéré intrinsèque ("mid-gap", niveau de Fermi au milieu de la bande interdite) si  $b$  est de l'ordre de 1 ( $\mu_n^0 \approx 4-7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $\mu_p^0 \approx 1-3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  pour l' $\text{a-Si:H}$  [Pipoz95]).

### 6.2.2 $L_{amb}$ , $\sigma_{photo}$ et $b$ en fonction de la génération

Nous allons maintenant discuter les lois de puissance observées pour  $L_{amb}^2$  (§ 4.4.1), pour  $\sigma_{photo}$  (§ 3.3.1) et pour  $b$  en fonction du taux de génération dans le  $\mu\text{-Si:H}$ . Nous rappelons que nos échantillons sont non dopés intentionnellement ou dopés très légèrement type <p> pour obtenir des échantillons "mid-gap" par compensation. Les lois de puissance observées pour le  $\mu\text{-Si:H}$  sont similaires à celles mesurées pour l'a-Si:H (également non dopé intentionnellement ou dopé très légèrement type <p> pour obtenir des échantillons "mid-gap" par compensation), comme on peut le voir à la table 6.1. L'exposant de la loi de puissance de  $b$  est toujours négatif dans nos échantillons microcristallins. Dans les échantillons amorphes il est généralement positif, mais quelques valeurs négatives ont également été mesurées.

	exposant $\gamma$ de la loi de puissance de $\sigma_{photo}$	exposant $\lambda$ de la loi de puissance de $L_{amb}^2$	exposant $\theta$ de la loi de puissance de $b$
a-Si:H 3 <b < 2000	0.75 <-> 0.90	- 0.50 <-> - 0.10	- 0.10 <-> 0.30
$\mu\text{-Si:H}$ 5 <b < 750	0.5 <-> 0.85	- 0.36 <-> 0.15	- 0.55 <-> - 0.10

Table 6.1 *Exposants des lois de puissance en fonction du taux de génération pour la photoconductivité ( $\sigma_{photo} \propto G^\gamma$ ), le carré de la longueur ambipolaire ( $L_{amb}^2 \propto G^\lambda$ ) et pour le paramètre  $b$  ( $b \propto G^\theta$ ) dans le cas d'échantillons amorphes (non dopés intentionnellement ou dopés très légèrement type <p> pour obtenir des échantillons "mid-gap" par compensation:  $b$  mesuré compris entre 3 et 2000) et dans le cas d'échantillons microcristallins intrinsèques (compensés ou déposés avec le purificateur de gaz:  $b$  mesuré compris entre 5 et 750). Les valeurs pour les échantillons amorphes sont celles mesurées pour nos échantillons standards ("state of the art") par Souvain [Souvain92].*

Dans le cas de l'a-Si:H, Hubin [Hubin94] a prédit les lois de puissance de la table 6.2, en résolvant les équations de continuité et de neutralité (en tenant compte des charges des liaisons pendantes et des queues de bandes), avec l'hypothèse d'une dissymétrie des queues de bandes. Pour l'a-Si:H, l'énergie caractéristique de la queue de la bande de valence  $E_0^v$  vaut entre 40 et 50 meV, et à température ambiante  $\alpha_p$  vaut environ 0.5. Malheureusement, pour le  $\mu\text{-Si:H}$  nous n'avons pas accès directement aux queues de bandes comme dans le cas de l'a-Si:H, où une mesure d'absorption optique (PDS) permet d'évaluer l'énergie caractéristique. En effet, dans le cas du  $\mu\text{-Si:H}$  l'absorption est dominée par la partie cristalline du matériau:  $\alpha_{c-Si}$  est supérieur à  $\alpha_{a-Si:H}$  de plus d'un facteur 100 pour les énergies où les

queues de bandes de l'a-Si:H sont visibles (voir figure 2.3). Il faut également tenir compte de la diffusion optique ("scattering") qui modifie l'absorption réelle. Ces raisons rendent l'évaluation de l'énergie caractéristique des queues de bandes irréalisable. Nous avons également vu (§ 3.2.3) que les queues de bandes n'ont que peu d'influence sur le transport électronique du  $\mu\text{-Si:H}$ . Nous avons alors évoqué soit un transport dominé par les cristallites, soit des queues de bandes plus faibles ou inexistantes pour le  $\mu\text{-Si:H}$  (transport dominé par la phase amorphe, mais celle-ci avec une densité d'états dans les queues de bandes plus faible). Dans ce dernier cas, si l'on suppose  $\alpha_p$  du  $\mu\text{-Si:H}$  plus petit que celui de l'a-Si:H et comme  $\lambda$  est une fonction strictement décroissante en  $\alpha_p$  et  $\theta$  strictement croissante, on aura  $\lambda_{\mu\text{-Si:H}} > \lambda_{\text{a-Si:H}}$  et  $\theta_{\mu\text{-Si:H}} < \theta_{\text{a-Si:H}}$ . C'est la tendance que l'on observe à la table 6.1, même si cette explication simple ne nous permet pas de comprendre les valeurs négatives trouvées pour  $\theta$ . Les valeurs de  $\lambda$  et de  $\gamma$  sont toutefois compatibles avec les valeurs mesurées pour l'a-Si:H.

	exposant $\gamma$ de la loi de puissance de $\sigma_{\text{photo}}$	exposant $\lambda$ de la loi de puissance de $L_{\text{amb}}^2$	exposant $\theta$ de la loi de puissance de $b$
a-Si:H intrinsèque ("mid-gap")	$\approx 1$	$\approx 0$	non prévisible
a-Si:H légèrement type <n>	$= 1$	$-\frac{\alpha_p}{\alpha_p + 1} \approx -0.33$	$\frac{\alpha_p}{\alpha_p + 1} \approx +0.33$

Table 6.2 Prévisions de la valeur des exposants des lois de puissances de  $\sigma_{\text{photo}}$ ,  $L_{\text{amb}}^2$  et  $b$  en fonction du taux de génération pour l'a-Si:H selon Hubin [Hubin94].  $\alpha_p = kT/E_v^0$ , avec  $E_v^0$  l'énergie caractéristique de la queue de bande de valence. Les valeurs de  $b$  mesurées dans le cas de l'a-Si:H sont comprises entre 0.1 et 2000, mais la valeur démarquant le cas "mid-gap" du cas légèrement type <n> n'est pas précisément délimitée [Sauvain92].

Il ne s'agit là bien sûr que d'une première évaluation, ces lois de puissance n'ayant été mesurées jusqu'ici que pour des échantillons intrinsèques et légèrement type <n> (dopage non intentionnel). Les prévisions de Hubin, supportées par les mesures de Sauvain [Sauvain92] pour l'a-Si:H s'étendent du cas micro-dopé type <p> ( $b$  de l'ordre de  $10^{-3}$ , dopage avec environ 10 ppm  $\text{B}_2\text{H}_6$ ) au cas micro-dopé type <n> ( $b$  de l'ordre de  $2 \times 10^4$ , dopage avec environ 1 ppm  $\text{PH}_3$ ), avec différentes lois de puissance suivant les domaines de  $b$ . Si nous voulons affirmer que le modèle de recombinaison et les lois de puissance sont équivalents dans l'a-Si:H et le  $\mu\text{-Si:H}$ , il faudrait de la même manière mesurer des échantillons micro-dopés afin de vérifier les différentes lois dans les différents domaines de dopage. La difficulté de réaliser techniquement une série d'échantillons déposés avec purificateur (échantillons de bonne qualité,

avec peu de défauts) mais en utilisant des gaz dopants avec des concentrations de l'ordre du ppm n'a pas encore été résolue pour l'instant. De plus, avant de produire une telle série, il est nécessaire de trouver un moyen de protéger les couches, la post-oxydation (incorporation d'oxygène lors de l'exposition à l'air ambiant) masquant l'effet du dopage (augmentation de la valeur de  $b$ , voir figure 5.7). Il semble que cela soit également difficilement réalisable techniquement, car d'une part il faut développer une couche qui protège de l'oxydation et d'autre part celle-ci ne doit pas influencer les mesures du transport électronique. Le problème du photogain très faible (voir figure 4.2 et § 4.2.1) pour les échantillons qui ne sont pas intrinsèques posera également des problèmes de sensibilité pour la mesure de  $L_{amb}$ . Notons encore que la seule étude à notre connaissance sur les lois de puissance de  $\sigma_{photo}$  et de  $L_{amb}$  en fonction de la génération est celle de Wang [Wang92] qui a mesuré des valeurs de  $\gamma$  de l'ordre de 0.5 et des valeurs de  $\lambda$  de l'ordre de 0 pour des échantillons microcristallins déposés par PECVD. Ces valeurs semblent correspondre aux valeurs mesurées sur nos échantillons; toutefois, les échantillons de Wang ont une fraction cristalline inférieure à 50 % et une densité de défauts (mesure CPM, absorption apparente) de l'ordre de  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (les nôtres sont inférieures à  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ).

### 6.2.3 Les produits $\mu^o\tau^R$ en fonction de $b$

Nous avons vu dans le paragraphe 6.2.1 l'utilité de représenter les mesures de longueur ambipolaire et de photoconductivité en fonction de la position du niveau de Fermi ( $b$ ). Nous avons donc représenté les produits  $\mu^o\tau^R$  (en configuration coplanaire et sous illumination) pour les séries en puissance n°1 et 2 en fonction de  $b$  (figure 6.2).

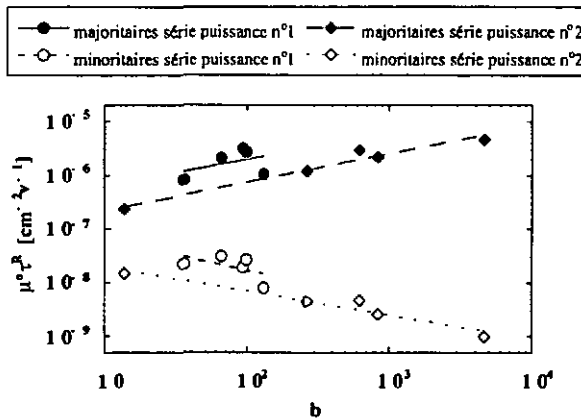


Figure 6.2 Produits  $\mu^o\tau^R$  des séries en puissance n°1 et 2 (la génération est de l'ordre de  $1.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ). L'évolution des produits  $\mu^o\tau^R$  a été effectuée en supposant des échantillons type  $\langle n \rangle$  et en utilisant dans l'équation (3.17) une valeur de  $C=1.5$ . Les majoritaires, évalués à partir de la photoconductivité, sont donc les électrons et les minoritaires, évalués à partir de la longueur ambipolaire, les trous.

Nous avons vu (chapitres 3 et 4) que plusieurs raisons pouvaient expliquer les observations faites sur le transport électronique de nos deux séries en puissance, notamment une variation de la densité de défauts profonds (qui déplace le niveau de Fermi vers le milieu de la bande d'énergie interdite), une variation de la densité d'oxygène incorporé lors du dépôt (qui déplace le niveau de Fermi vers la bande de conduction), la post-oxydation (qui déplace le niveau de Fermi, pliage des bandes en surface? autre?) et la variation de la structure. Jusqu'à maintenant nous étions dans l'incapacité d'expliquer de façon claire l'effet conjugué de ces variations sur les paramètres du transport. En représentant les produits  $\mu^0\tau^R$  en fonction du niveau de b, on s'affranchit au minimum des effets de la variation de la densité de défauts et de la variation de l'oxygène incorporé, puisque ces effets sont inclus dans la valeur de b. La figure 6.2 montre que quelle que soit la position du niveau de Fermi, la série en puissance n° 1 présente des valeurs de produits  $\mu^0\tau^R$  supérieures à celles de la série en puissance n° 2 et de ce fait elle peut-être considérée comme ayant un transport électronique supérieur.

Il est également à noter à la figure 6.2 que les variations des produits  $\mu^0\tau^R$  des porteurs minoritaires et majoritaires en fonction de b ne sont pas indépendantes mais sont anticorrélées. C'est la même situation que dans le cas de l'a-Si:H, où les liaisons pendantes (dont l'état de charge dépend de b) agissent comme centres de recombinaison pour les deux types de porteurs et lient ainsi les densités de porteurs libres minoritaires et majoritaires. Comme par définition  $\tau_n^R = n_f(R)/G$  et  $\tau_p^R = p_f(R)/G$  (équations (1.5) et (1.6), valables quel que soit le mécanisme de recombinaison (R)), la similitude de l'anti-corrélation mesurée dans le  $\mu\text{-Si:H}$  et l'a-Si:H suggère un type de recombinaison semblable dans les deux matériaux. Les variations mesurées des valeurs des produits  $\mu^0\tau^R$  au sein d'une même série d'échantillons microcristallins (séries en puissance nos 1 et 2) semblent donc explicables par la variation de la position du niveau de Fermi dans la bande d'énergie interdite et par la densité de défauts, de la même manière que dans l'a-Si:H. Lorsque b augmente, les fonctions d'occupation changent ( $f^0$  diminue,  $f^-$  augmente et  $f^+$  est négligeable, voir figure 1.9), et par conséquent les temps de recombinaison changent. Comme (équations (1.7) et (1.8))

$$\tau_n^R \propto \frac{1}{N_{db} f^0} \quad (6.1)$$

$$\tau_p^R \propto \frac{1}{N_{db} f^0 + (\sigma_p^0/\sigma_n^0)f^+} \quad (6.2)$$

la variation de  $\tau^R$  dépend d'une part de la position du niveau de Fermi et d'autre part de la densité de défauts ( $N_{db}$ ). Si nous appliquons ce modèle à la série en puissance n° 2, nous pouvons expliquer nos observations de la manière suivante: la densité de défauts augmente avec une loi de puissance avec b (non représenté ici); la valeur de  $\tau_n^R$  résulte donc d'une compétition entre l'augmentation de la densité de défauts et la diminution de la fonction d'occupation  $f^0$ . En supposant une valeur de la mobilité de bande égale pour tous les échantillons, comme nous mesurons une augmentation du produit  $\mu_n^0\tau_n^R$  (voir figure 6.2) cela implique que l'effet de la fonction d'occupation est plus important que l'effet de la densité de défauts. Le dopage involontaire par l'oxygène (qui augmente avec la puissance comme nous l'avons déjà mentionné) semble donc dominer le comportement du produit  $\mu_n^0\tau_n^R$ . Les augmentations de la densité de défauts et de  $f^-$  avec b, en supposant un rapport des sections efficaces de l'ordre de

50 comme dans l' $\alpha\text{-Si:H}$ , expliquent également la diminution du produit  $\mu_p^0 \tau_p^R$ , sans que l'on puisse toutefois distinguer l'effet prédominant. Pour la série en puissance  $n^0$ , il est plus difficile d'expliquer les variations mesurées,  $b$  ne changeant pas beaucoup et la densité de défauts n'étant pas corrélée de façon linéaire avec ce paramètre. Pour  $b$  compris entre 30 et 100, la densité de défauts décroît en moyenne avec l'augmentation de  $b$  et le produit  $\mu_n^0 \tau_n^R$  croît très légèrement (toujours la figure 6.2). Pour la valeur de  $b$  supérieure à 100,  $\mu_n^0 \tau_n^R$  semble ensuite diminuer, ce qui indiquerait un effet de la densité de défauts plus important que l'effet de la position du niveau de Fermi. Effectivement pour cet échantillon  $N_{db}$  présente la valeur la plus importante de la série (i.e.  $N_{db}$  augmente par rapport à l'échantillon dont le  $b$  vaut 100), alors que  $\tau_p^R$  diminue. Pour  $\tau_p^R$  malheureusement les effets ne sont plus clairement distinguables, et nous renonçons à donner une explication dans ce cas. Cette anti-corrélation entre le transport mesuré par  $L_{amb}$  et le transport mesuré par  $\sigma_{photo}$  lorsque la position du niveau de Fermi varie a également été observée par Cho [Cho94] pour des échantillons déposés par PECVD et micro-dopés (compensés) par du bore.

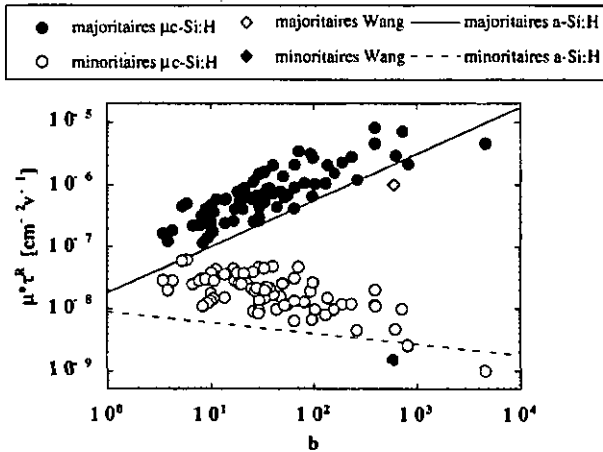


Figure 6.3 Produits  $\mu^0 \tau^R$  mesurés par SSPG et  $\sigma_{photo}$  de tous nos échantillons  $\mu\text{-Si:H}$ , quelle que soit l'intensité lumineuse utilisée et quel que soit l'état de la post-oxydation. L'évolution des produits  $\mu^0 \tau^R$  a été effectuée en supposant des échantillons type  $\langle n \rangle$  et en utilisant dans l'équation (3.17) une valeur de  $C=1.5$ . En comparaison, la valeur moyenne (ligne continue pour le produit  $\mu^0 \tau^R$  des porteurs majoritaires et ligne tirée pour le produit  $\mu^0 \tau^R$  des porteurs minoritaires) obtenue dans le cas de l' $\alpha\text{-Si:H}$  ( $b$  compris entre 3 et 2000) est indiquée. Pour l' $\alpha\text{-Si:H}$ , les mesures ont été effectuées sur des échantillons dégradés et non dégradés (dégradation induite par la lumière (effet Staebler-Wronski) voir chapitre 5) selon Souvain [Souvain92]. Nous avons également représenté les valeurs mesurées par Wang [Wang92], selon les explications du texte.

Il nous semblait donc intéressant de représenter toutes nos mesures coplanaires, pour tous les échantillons, quelle que soit l'intensité lumineuse utilisée pour la mesure et quel

que soit le degré d'oxydation de l'échantillon. Nous nous apercevons dans ce cas (voir figure 6.3) que les mesures coplanaires dans le  $\mu\text{-Si:H}$  suivent exactement les mêmes comportements que dans le cas de l'a-Si:H [Sauvain92]. Malheureusement, il nous manque à nouveau des mesures sur des échantillons de type légèrement  $\langle p \rangle$ , qui nous permettraient de compléter la figure pour des valeurs de  $b$  inférieures à 10 et de voir si dans ce cas en particulier nous avons  $\mu^0\tau^R$  (majoritaires) équivalent à  $1/\mu^0\tau^R$  (minoritaires) comme dans l'a-Si:H. Wang, dans la même publication que celle mentionnée à propos des exposants des lois de puissance [Wang92], mesure des produits  $\mu^0\tau^R$  de l'ordre de  $10^{-6} \text{ cm}^{-2}\text{v}^{-1}$  pour les porteurs majoritaires et de l'ordre de  $1.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-2}\text{v}^{-1}$  pour les porteurs minoritaires dans le  $\mu\text{-Si:H}$ . Cela donne un  $b$  de l'ordre de 600 et l'on voit, en comparant avec les résultats présentés à la figure 6.3, que les valeurs qu'il mesure sont inférieures aux nôtres. Rappelons toutefois que la fraction volumique de cristal dans ses échantillons est inférieure à 50% et que de plus il estime la densité de défauts de l'ordre de  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (les nôtres sont inférieures à  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ), ce qui explique probablement ses valeurs inférieures puisque le temps de recombinaison est inversement proportionnel à la densité de défauts.

Le transport du  $\mu\text{-Si:H}$  étant jusqu'ici tellement semblable au transport de l'a-Si:H, nous avons également comparé les produits  $\mu\tau$  évalués par les mesures stationnaires sous illumination (SSPG,  $\sigma_{\text{photo}}$ , transport coplanaire) avec les produits  $\mu\tau$  évalués par la mesure transitoire sans illumination (TOF, transport perpendiculaire) de la même manière que dans l'a-Si:H [Beck93]. On voit à la figure 6.4 que pour les séries en puissances  $n^{\text{os}}$  1 et 2, de façon tout à fait similaire au cas de l'a-Si:H, les valeurs des produits  $\mu\tau$  des porteurs minoritaires sont équivalentes dans le cas stationnaire et dans le cas transitoire, alors que les valeurs des produits  $\mu\tau$  des porteurs majoritaires sont différentes. En reprenant les arguments de Beck on peut expliquer ces observations de la manière suivante: formellement le temps de piégeage profond des porteurs libres mesuré par TOF ( $\tau_{n,p}$ ) est le même que le temps de recombinaison mesuré par SSPG et  $\sigma_{\text{photo}}$  ( $\tau_{n,p}^R$ , voir § 3.2.3). Mais tous deux sont fonctions de l'occupation des défauts profonds, qui change suivant que la mesure est effectuée sous illumination ou non. En calculant les fonctions d'occupation dans le cas de l'a-Si:H, Beck montre que la fonction d'occupation des liaisons pendantes neutres, qui dominent la capture des électrons (majoritaires), change énormément selon que la mesure est faite sous illumination ou non, alors que la fonction d'occupation des liaisons pendantes négatives, qui dominent la capture des trous (minoritaires), reste à peu près constante. Cela explique que l'on ne puisse pas comparer les produits  $\mu\tau$  évalués avec et sans illumination dans le cas des majoritaires alors que dans le cas des minoritaires la comparaison est possible. Notons également que si l'on peut comparer les produits  $\mu\tau$  stationnaires et transitoires des porteurs minoritaires, de la même manière que dans le cas de l'a-Si:H (i.e. si la fonction d'occupation des liaisons pendantes négatives ne varie pas), le rapport  $(\mu\tau)_{\text{transitoire}}/(\mu\tau)_{\text{stationnaire}}$  est inférieur à un facteur 3.5. Comme le produit  $(\mu\tau)_{\text{stationnaire}}$  est mesuré en configuration coplanaire et le produit  $(\mu\tau)_{\text{transitoire}}$  en configuration perpendiculaire, cela signifierait que l'effet de l'anisotropie structurelle sur ces produits (effet conjugué sur la mobilité de bande et sur le temps de recombinaison qui peuvent varier de façon anti-corrélée) est de cet ordre de grandeur. Malheureusement, cette valeur correspond également à l'ordre de grandeur des erreurs estimées (facteur d'environ 2-3) pour la mesure des produits  $\mu\tau$ . Il semble donc que pour l'instant il soit impossible d'affirmer ou d'infirmer une anisotropie dans la valeur des produits  $\mu\tau$  des porteurs minoritaires de cette manière, même en supposant la comparaison justifiée.

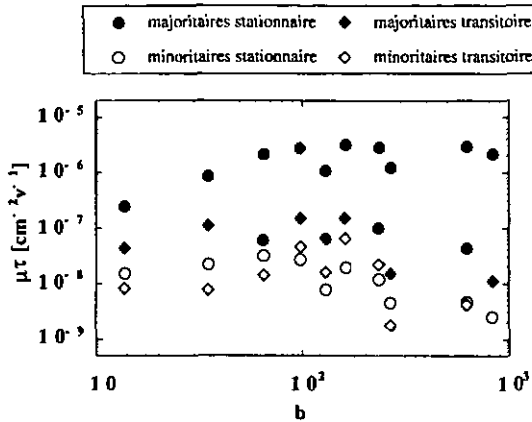


Figure 6.4 Produits  $\mu\tau$  des porteurs libres majoritaires et minoritaires mesurés avec  $\sigma_{\text{photo}}$  et SSPG (mesures stationnaires sous illumination,  $\mu^0\tau^R$ ) et avec TOF (mesures transitoires sans illumination,  $\mu^D\tau^D$  identifié à  $\mu^0\tau$  voir § 3.2.3). L'effet de l'illumination est visible sur les produits  $\mu\tau$  des porteurs majoritaires, comme expliqué dans le texte. (Remarque: les échantillons présentés ici sont ceux des séries en puissance n<sup>os</sup> 1 et 2).

### 6.2.4 Les produits $\mu^0\tau^0$

Nous allons dans ce paragraphe aller un pas plus loin dans l'utilisation du modèle de recombinaison développé pour l'a-Si:H en utilisant le paramètre de corrélation  $\mu^0\tau^0$  introduit par Beck [Beck96.2] pour prédire le comportement des cellules solaires à partir des couches. Ce produit permet de s'affranchir des problèmes d'occupation des défauts profonds, qui dépendent des conditions expérimentales. Nous allons résumer ce modèle, mais tout d'abord nous aimerions rendre le lecteur attentif au fait qu'il ne s'agit ici que d'un "essai" de corrélation couche-cellule, car l'opportunité d'utiliser le modèle de l'a-Si:H n'est pas encore pleinement démontrée, certains paramètres n'étant que peu ou pas définis et l'exercice n'a été réalisé que pour une série couche-cellule. De plus nous comparons dans ce cas le transport coplanaire (dans les couches) au transport perpendiculaire (dans les cellules), malgré le fait que jusqu'ici nous ne connaissons pas l'effet de l'anisotropie structurale sur ce transport.

Nous avons déjà mentionné à plusieurs reprises le fait que les temps de recombinaison mesurés expérimentalement avec la photoconductivité et la longueur ambipolaire ne sont pas déterminés uniquement par la densité de défauts profonds mais également par l'état de charge de ceux-ci, donné par leurs fonctions d'occupation. Comme cette occupation des défauts profonds n'est pas une caractéristique du matériau, mais dépend des conditions de mesure (dopage, illumination, défauts aux interfaces etc.), il n'est pas correct d'utiliser directement les temps de recombinaison (i.e. les produits  $\mu^0\tau^R$ ) mesurés sur une couche pour prédire la qualité de la cellule solaire incorporant cette même couche comme couche <i>. Beck [Beck96.2] a montré, pour l'a-Si:H, qu'en tenant compte du fait que les propriétés du transport des porteurs majoritaires (mesurés grâce à  $\sigma_{\text{photo}}$ ) et des porteurs minoritaires (mesurés grâce à

$L_{\text{amb}}$ ) sont couplées par les liaisons pendantes et présentent des comportements anti-corrélés, on peut éliminer la contribution de l'occupation des liaisons pendantes dans les mesures  $\mu^0\tau^0$ . On définit ainsi un produit  $\mu^0\tau^0$  où  $\tau^0$  ne dépend pas de la fonction d'occupation des défauts. Beck montre alors que

$$\mu^0\tau^0 = \frac{\sigma_{\text{photo}}}{qG} \frac{1}{z} \quad \text{avec } z = \left( \frac{\sigma_{n,p}^+}{\sigma_n^+} \frac{1}{b} + 1 + \frac{\sigma_p^0}{\sigma_p^-} b \right) \quad (6.3)$$

avec  $q$  la charge électronique,  $G$  la génération et  $\sigma_{n,p}^+$  les sections efficaces de capture des liaisons pendantes chargées pour les électrons, respectivement les trous,  $\sigma_{n,p}^0$  les sections efficaces de capture des liaisons pendantes neutres pour les électrons, respectivement les trous. Cette formule est valable quel que soit le type de matériau (intrinsèque,  $\langle n \rangle$  ou  $\langle p \rangle$ ) grâce à la présence du paramètre  $b$ .

Comme pour le  $\mu\text{-Si:H}$  les porteurs majoritaires et minoritaires sont également anti-corrélés, nous avons évalué le produit  $\mu^0\tau^0$  des couches de la série en puissance n° 2, en supposant que  $\sigma_n^+/\sigma_n^0 \approx \sigma_p^-/\sigma_p^0 \approx 50$  comme pour le cas amorphe. A la figure 6.5 nous avons représenté ces produits pour chaque échantillon, avec en comparaison l'efficacité (selon Torres [Torres97.2]) des cellules p-i-n incorporant les mêmes couches comme couche  $\langle i \rangle$ . Si le paramètre  $\mu^0\tau^0$  ne prédit pas exactement le comportement de la cellule, les tendances sont néanmoins respectées.

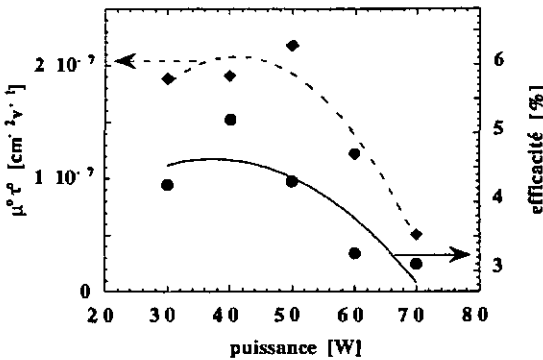


Figure 6.5 *Produit  $\mu^0\tau^0$  exprimant la qualité du matériau, évalué de la même manière que dans le cas de l' $\alpha\text{-Si:H}$  et efficacité des cellules (selon Torres [Torres97.2]) incorporant ce matériau comme couche  $\langle i \rangle$  pour la série en puissance n° 2. Les lignes ne font que souligner le propos du texte.*

### 6.3 Différences entre les transports électroniques du $\mu\text{-Si:H}$ et de l'a-Si:H

Jusqu'ici les résultats obtenus pour les mesures du transport électronique dans le  $\mu\text{-Si:H}$  semblent parfaitement explicables par le modèle développé pour l'a-Si:H. Néanmoins, dans ce paragraphe nous allons tempérer le "parfaitement", en démontrant que pour au moins deux raisons on ne peut transférer tel quel ce modèle du transport électronique de l'a-Si:H au  $\mu\text{-Si:H}$ .

#### 6.3.1 Transport dans les cellules solaires

La première raison pour laquelle nous devons rester prudent est liée aux résultats des mesures effectuées sur les cellules solaires. En effet, les mesures de la densité de photocourant en fonction de la tension de polarisation des cellules solaires amorphes p-i-n montrent (figure 6.6) que la collection des porteurs libres est contrôlée par la dérive, alors que pour une cellule microcristalline p-i-n la collection est contrôlée par la dérive *et* par la diffusion. Un transport par diffusion (dans les cristallites) et par dérive (aux joints de grains) a également été proposé par Beck [Beck97] et Wyrsh [Wyrsh98] pour expliquer les mesures TOF sur les structures p-i-n microcristallines.

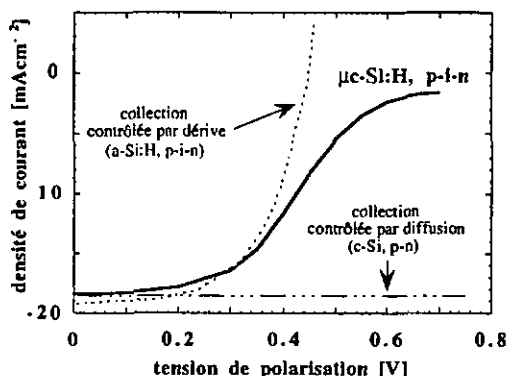


Figure 6.6 Densité de courant photogénéré calculée par intégration à partir de la réponse spectrale (intégration du produit spectre d'illumination AM1.5 x réponse spectrale de la cellule mesurée à une tension donnée) pour une cellule microcristalline selon Wyrsh [Wyrsh98]. Les comportements typiques d'une cellule contrôlée par la dérive (a-Si:H, p-i-n) et d'une cellule contrôlée par la diffusion (c-Si, p-n) sont également indiqués.

Pour l'instant nous ne comprenons pas clairement pourquoi nous avons une telle différence de comportement entre les cellules solaires amorphes et microcristallines, alors que

les mesures des produits  $\mu\tau^R$  dans les couches sont similaires pour les deux matériaux, que ce soit en configuration coplanaire (SSPG,  $\sigma_{\text{photo}}$  voir § 3.3.1 et § 4.4.2 ainsi que la figure 6.3) ou en configuration perpendiculaire (TOF, voir § 3.2.3). Il se pourrait toutefois que le  $\mu\text{-Si:H}$  ait des caractéristiques différentes suivant qu'il est déposé sur un substrat pour la mesure des couches (verre pour le transport coplanaire, chrome ou  $\text{SnO}_2$  pour TOF) ou sur une couche dopée microcristalline (pour les cellules solaires). Beck [Beck97] a en effet montré (pour une couche et une cellule solaire) que le produit  $\mu\tau$  évalué par TOF est supérieur (facteur  $\approx 7$  pour les électrons, facteur  $\approx 5$  pour les trous) dans la cellule solaire par rapport à la couche. La question reste donc de savoir si cette observation est systématique, et quelle est l'importance de ces différences. Une étude beaucoup plus générale du produit  $\mu\tau^0$  permettra également de savoir si l'évaluation de ce produit sur les couches est vraiment une manière appropriée de prédire les performances des cellules solaires microcristallines.

### 6.3.2 Méthode de la tension de surface sous illumination (Surface PhotoVoltage method, SPV)

La deuxième raison qui nous incite à rester prudents quant à l'application du modèle de transport de l'a-Si:H au  $\mu\text{-Si:H}$  sont les premiers résultats obtenus pour la mesure de la longueur de diffusion en configuration perpendiculaire par la méthode "Surface PhotoVoltage method" (SPV). Il s'agit d'une méthode pour déterminer la longueur de diffusion des porteurs minoritaires,  $L_D$ , à partir de la dépendance spectrale de la tension de surface sous illumination ("photovoltage").

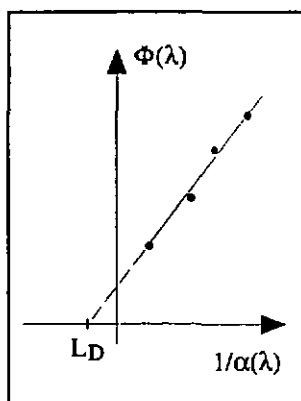


Figure 6.7 Type de graphe utilisé dans la méthode SPV pour déterminer la longueur de diffusion  $L_D$ . L'extrapolation de la droite obtenue à partir des mesures donne la valeur de  $L_D$ .

Cette méthode a été développée initialement par Goodman [Goodman61] pour les semiconducteurs cristallins dopés. La méthode consiste à illuminer l'échantillon à mesurer avec une lumière monochromatique de longueur d'onde variable. Les porteurs minoritaires

photogénérés sont collectés à la surface par diffusion et donnent lieu à une tension de surface. Cette tension dépend de la longueur d'absorption de la lumière monochromatique ( $1/\alpha(\lambda)$ ) et de la longueur de diffusion  $L_D$  des porteurs minoritaires.  $L_D$  est déterminée à partir du flux de photon ( $\Phi(\lambda)$ ) nécessaire à garder la tension de surface constante pour toutes les longueurs d'onde (i.e. quelle que soit la longueur de pénétration de la lumière). L'équation à laquelle on aboutit est

$$\Phi(\lambda) = \text{const.} \left( \frac{1}{\alpha(\lambda)} + L_D \right) \quad (6.4)$$

Une représentation du flux de photons relatif en fonction de l'absorption donne donc une droite qui permet d'évaluer  $L_D$  (voir figure 6.7).

Pour l' $\alpha\text{-Si:H}$ , la méthode SPV n'est pas pleinement admise, différents problèmes de validité de la mesure n'ayant pas encore été résolus. Une discussion à ce propos a été faite par exemple par Schwarz [Schwarz87].

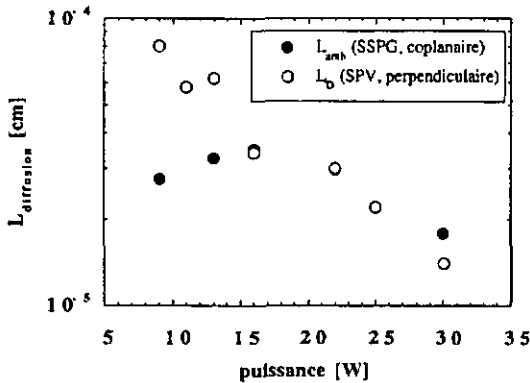


Figure 6.8 Comparaison des longueurs de diffusion mesurées dans la direction coplanaire (SSPG) et dans la direction perpendiculaire (SPV) au substrat pour la série en puissance n° 1, selon Wyrsh [Wyrsh98.2]).

Malgré cela, nous avons essayé de mesurer  $L_D$  pour nos échantillons microcristallins. Les premiers résultats obtenus pour les échantillons de la série en puissance n° 1 sont encourageants, puisque nous trouvons les dépendances linéaires attendues. Un contrôle de la dépendance de  $L_D$  en fonction de l'intensité permet d'affirmer que la valeur de  $L_D$  est bien indépendante de l'intensité lumineuse, comme l'on s'y attend lors d'une mesure de longueur de diffusion. Une première comparaison entre la longueur de diffusion ambipolaire (diffusion coplanaire) et  $L_D$  (diffusion perpendiculaire) est représentée à la figure 6.8. Les résultats de la comparaison nous paraissent par contre surprenants, puisqu'il semble qu'une diffusion perpendiculaire supérieure à la diffusion coplanaire (qui pourrait être le résultat de

l'anisotropie structurelle observée dans notre matériau) n'est valable que pour les échantillons déposés à basse puissance.

Nous n'avons jusqu'ici pas trouvé d'explication claire à ce phénomène, la structure des échantillons ne variant que très faiblement pour cette série (seulement détectable par IR, pas de différence dans la mesure des Rayons-X). Il est toutefois possible que pour les échantillons déposés à basse puissance la mesure SPV ne soit plus valable, à cause d'une fraction amorphe plus importante. En effet, ces échantillons contiennent en général une fraction volumique cristalline plus faible que ceux déposés à plus haute puissance (voir par exemple [Torres98]), ce qui n'est toutefois pas détectable par diffraction de Rayons-X.

Il est clair à présent qu'il est nécessaire d'appliquer cette méthode à une large palette d'échantillons, pour dans un premier temps tester si les conditions de validité de la mesure sont remplies dans le cas du  $\mu\text{-Si:H}$ , de façon équivalente à la démarche effectuée dans ce travail pour la méthode SSPG. Nous tenions toutefois à mentionner ces premiers essais, car la méthode SPV, si elle est valide pour le  $\mu\text{-Si:H}$ , pourrait nous aider à mesurer l'effet de l'anisotropie structurelle sur le transport électronique. En effet,  $L_D$  est supérieure à  $L_{amb}$  d'un facteur 1 à 3, alors que l'erreur sur  $L_{amb}$  est estimée entre 4% [Sauvain92] et 35% [Brüggemann98]. L'anisotropie du transport électronique ne peut donc pas dans ce cas être confondue avec des problèmes d'erreur de mesure.

## 6.4 Conclusions

Nous avons tout d'abord montré qu'en représentant la longueur ambipolaire et la photoconductivité en fonction du niveau de Fermi, contrôlé par le paramètre  $b$  introduit au chapitre 3, nous pouvions comparer des échantillons  $\mu\text{-Si:H}$  pour lesquels les conditions expérimentales diffèrent (occupations des états dans le "gap" différentes). Cette représentation nous permet également d'affirmer que dans le cas où le rapport de la densité des porteurs libres est similaire (même  $b$ ), le transport électronique dans le  $\mu\text{-Si:H}$  est supérieur au transport électronique dans l' $\alpha\text{-Si:H}$ .

Nous avons ensuite montré que pour le  $\mu\text{-Si:H}$  les lois de puissance en fonction du taux de génération, mesurées pour  $L_{amb}^2$ ,  $\sigma_{photo}$  et  $b$ , sont similaires à celles mesurées pour l' $\alpha\text{-Si:H}$ . Elles sont compatibles, dans la limite des cas étudiés, avec le modèle développé pour l' $\alpha\text{-Si:H}$ . Ce modèle suppose une recombinaison via les liaisons pendantes et tient compte de la charge contenue dans les queues de bandes. L'hypothèse d'un transport dominé dans les échantillons  $\mu\text{-Si:H}$  par la phase amorphe (joints de grains), celle-ci ayant des queues de bandes plus faibles (densité de défauts plus faible) que dans l' $\alpha\text{-Si:H}$ , pourrait expliquer les valeurs moyennes des exposants légèrement inférieures à celles de l'amorphe. Pour l'instant, seule la valeur négative observée pour la loi de puissance du facteur  $b$  n'est pas prévisible par le modèle de l' $\alpha\text{-Si:H}$ , mais il est à noter que quelques valeurs négatives ont également été mesurées pour l' $\alpha\text{-Si:H}$ .

En représentant les produits  $\mu\sigma\tau^R$  de nos deux séries en puissance en fonction de  $b$ , nous avons pu expliquer leurs valeurs par la position du niveau de Fermi dans les échantillons. Un comportement anti-corrélé des porteurs libres minoritaires et des porteurs libres majoritaires a également été mis en évidence, ce qui conforte l'idée d'utiliser le modèle développé pour

l'a-Si:H où les densités de porteurs libres (et donc  $\tau^R$ ) sont liées par la recombinaison via les liaisons pendantes. Nous avons démontré que ces aspects du transport dans le  $\mu\text{-Si:H}$  se retrouvent pour tous nos échantillons. En comparant le transport sous illumination stationnaire (SSPG, photoconductivité) et le transport sans illumination transitoire (TOF), nous avons montré que dans ce cas là également le comportement des produits  $\mu^0\tau^R$  du  $\mu\text{-Si:H}$  est égal à celui de l'a-Si:H. Dans le cas des porteurs minoritaires, les valeurs mesurées par les deux types de technique coïncident, tandis que pour les porteurs majoritaires les valeurs sont différentes. En reprenant les mêmes arguments que pour l'a-Si:H, on peut expliquer ce type de comportement en tenant compte de la charge des liaisons pendantes, charge qui varie avec l'illumination pour les porteurs majoritaires, alors que pour les porteurs minoritaires elle reste constante. Malheureusement, la possibilité de comparer (si elle est justifiée pour le  $\mu\text{-Si:H}$ ) les produits  $(\mu\tau)_{\text{minoritaires}}$  en configuration coplanaire (SSPG) et perpendiculaire (TOF) ne nous permet pas d'évaluer l'effet de l'anisotropie structurelle de nos échantillons sur leur transport électronique, les variations mesurées de ces produits étant de l'ordre de grandeur des erreurs de mesure.

Il faudrait à ce stade disposer d'une série micro-dopée afin de compléter les observations faites pour les produits  $\mu^0\tau^R$  et pour les exposants des lois de puissance en fonction de  $b$ . Cela nous permettrait de nous assurer que le modèle de l'a-Si:H est également applicable aux autres domaines des valeurs de  $b$  pour le  $\mu\text{-Si:H}$ . Toutefois, la difficulté de réaliser techniquement une telle série d'échantillons n'a pas encore été résolue pour l'instant. La post-oxydation (masquant l'effet du dopage), et le photogain très faible pour les échantillons qui ne sont pas intrinsèques (problème de sensibilité pour la mesure SSPG) posent également de grosses difficultés.

Malgré les résultats encourageants obtenus pour la compréhension du transport électronique dans les couches, il est important de mentionner certains aspects du transport dans le  $\mu\text{-Si:H}$  qui contredisent l'idée développée jusqu'ici de la possibilité de l'application *sans restriction* du modèle de transport de l'a-Si:H. En effet, les mesures effectuées sur les cellules solaires montrent clairement que contrairement au cas des cellules solaires amorphes, dont le transport est contrôlé par la dérive, les cellules solaires microcristallines présentent un transport contrôlé par la dérive *et* par la diffusion.

De plus, les premières mesures de longueur de diffusion effectuées en configuration perpendiculaire sur les couches (méthode SPV) montrent que pour certains échantillons il semblerait y avoir un effet de la structure non isotrope du  $\mu\text{-Si:H}$ , qui se traduit par une longueur de diffusion en configuration perpendiculaire supérieure à la longueur de diffusion en configuration coplanaire. Toutefois, la validité de cette technique pour le cas du  $\mu\text{-Si:H}$  reste à démontrer, avant d'essayer de résoudre le problème de l'effet de l'anisotropie structurelle sur le transport électronique.

Pour l'instant, nous ne comprenons pas clairement la différence entre le transport dans les cellules solaires et dans les couches pour le  $\mu\text{-Si:H}$ . Les produits  $\mu^0\tau^R$ , évalués par les méthodes précédentes (SSPG,  $\sigma_{\text{photo}}$ , TOF) en configuration coplanaire et perpendiculaire, sont similaires à l'a-Si:H et n'ont jamais révélé d'anisotropie dans le transport électronique. L'hypothèse d'un matériau  $\mu\text{-Si:H}$  ayant des caractéristiques différentes suivant qu'il est déposé sur un substrat (pour la mesure des couches) ou sur du  $\mu\text{-Si:H}$  dopé (cellules) n'a pas encore été clairement démontrée, mais pourrait être une explication à ce phénomène. L'évaluation du paramètre  $\mu^0\tau^0$ , qui dans le cas de l'a-Si:H prédit les performances des cellules

solaires à partir des mesures obtenues sur la couche  $\langle i \rangle$ , nous permettra peut-être de comprendre les relations qui existent entre les transports électroniques des couches et des cellules solaires. En effet, pour une série particulière de couches et de cellules incorporant ces mêmes couches comme zone  $\langle i \rangle$ , nous avons montré que ce paramètre prédit les tendances observées pour l'efficacité des cellules solaires. Une étude beaucoup plus systématique de ce paramètre, *en comparaison* avec les résultats obtenus pour les cellules solaires, nous aidera certainement à résoudre le problème de la différence entre le transport mesuré dans les couches et celui mesuré dans les cellules solaires.

## Chapitre 7

### CONCLUSION

---

*"Si l'on vit assez longtemps, on voit que toute victoire se change un jour en défaite."  
Simone de Beauvoir (1908-1986)*

Cette conclusion s'adresse non seulement au lecteur assidu qui a lu cette thèse dans son entier, mais également à celui qui, par manque de temps ou d'intérêt, désire simplement avoir un résumé de ce travail.

Ces dernières années, le silicium microcristallin ( $\mu\text{-Si:H}$ ) a acquis de plus en plus d'importance pour plusieurs types d'applications, comme les transistors, les senseurs, etc. Dans notre cas plus particulièrement, son utilisation en films minces pour les cellules solaires donne de très bons résultats, en dispositifs entièrement microcristallin ou combinés avec une cellule amorphe (cellule tandem "micromorph"). Si un effort particulier a été fait récemment dans l'étude du processus (VHF-GD) et les conditions de dépôt de ce matériau ([Torres98]) ainsi que dans la compréhension de son absorption optique ([Vaněček98]), le transport électronique dans le  $\mu\text{-Si:H}$  reste un domaine très peu étudié.

#### Le but idéal à atteindre

Si l'étude du transport électronique dans le  $\mu\text{-Si:H}$  est très intéressante en soi, l'idéal serait de pouvoir prédire la qualité de la cellule solaire microcristalline, de structure  $p\text{-i-n}$ , à partir de la qualité du transport électronique du matériau mesuré dans la couche  $\langle i \rangle$  qui est le "centre actif" (génération et séparation des porteurs libres, les zones  $\langle p \rangle$  et  $\langle n \rangle$  assurant la collection) de la cellule. En effet, de cette manière on s'affranchit, pour l'étude du transport électronique, des problèmes inhérents à la structure du dispositif (interfaces, zones dopées, etc.), comme cela a été réalisé pour les cellules solaires en silicium amorphe ( $a\text{-Si:H}$ ) à l'aide du paramètre  $\mu^*\tau$  ([Beck96.2]). Ce paramètre, ne dépendant que de la qualité de l' $a\text{-Si:H}$ , est déterminé à l'aide des mesures de photoconductivité ( $\sigma_{\text{photo}}$ ) et de longueur de diffusion ambipolaire ( $L_{\text{amb}}$ ) sur le matériau. Il permet de prédire l'efficacité de la cellule incorporant ce même matériau comme couche  $\langle i \rangle$ , indépendamment des conditions expérimentales telles l'intensité lumineuse utilisée, le dopage, etc. Nous n'avons pas la prétention d'avoir ici réussi à résoudre ce problème dans le cas du  $\mu\text{-Si:H}$ , mais à notre avis nous avons fait un pas dans cette direction.

## "Composition" du $\mu\text{-Si:H}$ : structure et densité de défauts

### • L'absorption optique:

Nous avons tout d'abord présenté l'absorption optique du  $\mu\text{-Si:H}$ , selon les résultats de Vaněček et de Beck [Beck97], afin de rappeler que le spectre d'absorption du  $\mu\text{-Si:H}$  suit la forme de celui du silicium cristallin, mais qu'il est décalé vers des absorptions plus élevées et vers des énergies plus basses. Cela nous a également permis de montrer, en tenant compte des effets de la diffusion de la lumière dans le  $\mu\text{-Si:H}$ , que la *densité de défauts dans nos échantillons*, si elle est très basse ( $\approx 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ), varie d'un échantillon à l'autre, parfois jusqu'à un facteur 10.

### • La structure:

Les mesures de structure (Rayons-X, absorption infrarouge) ont permis de confirmer les résultats déjà obtenus par notre groupe, à savoir que *notre matériau est composé de cristallites (taille évaluée entre 200 et 300 Å) ayant une orientation cristallographique préférentielle dans la direction perpendiculaire au substrat*. Il est en outre possible d'obtenir la transition d'un matériau amorphe à un matériau microcristallin en changeant les paramètres de dépôt. Nous avons apporté une contribution supplémentaire à la connaissance de la structure en démontrant (image AFM) que *pour certains échantillons une double structure est présente*. La plus grande, de l'ordre de 5000 Å, contient une structure plus petite, de l'ordre de 500 Å, qui semble correspondre aux cristallites telles qu'elles sont évaluées par Rayons-X. Les structures observées (image TEM, coupe perpendiculaire au substrat) dans le  $\mu\text{-Si:H}$ , ayant une forme allongée et perpendiculaire au substrat, pourraient correspondre à la structure la plus grande obtenue par AFM (à la surface), mais cela reste à démontrer.

## Application au $\mu\text{-Si:H}$ des techniques de mesure du transport électronique développées pour l'a-Si:H

### • Raisons de cette approche:

La raison d'une telle approche est d'une part historique (notre groupe étant impliqué depuis longtemps dans la technologie et la caractérisation du silicium amorphe en couches minces) et d'autre part *le  $\mu\text{-Si:H}$  contient toujours une part de matériel amorphe (désordre)*, même si ce dernier est localisé aux joints de grains pour les échantillons les plus microcristallins. Nous avons donc essayé de lui appliquer les techniques de mesure du transport électronique développées pour l'a-Si:H. Les premiers résultats étant dans les ordres de grandeur des valeurs mesurées pour l'a-Si:H, il nous a paru judicieux d'utiliser le modèle du transport électronique développé pour ce dernier (modèle "phénoménologique global", [Hubin94]). Cela d'autant plus que le seul autre modèle de transport (modèle "microscopique" de Seto, [Seto75]) ne donne pas accès au temps de recombinaison dont nous avons besoin pour décrire le transport dans les cellules solaires. En effet, le déplacement des porteurs libres étant limité par leur facilité à se déplacer (mobilité  $\mu$ ) et par le temps pendant lequel ils existent (temps de recombinaison  $\tau^R$ ),

*nous devons avoir accès pour caractériser le transport aux produits  $\mu\tau^R$  des électrons et des trous. Nous avons donc utilisé, comme pour l'a-Si:H, la photoconductivité ( $\propto\mu\tau^R$  des porteurs libres majoritaires) et la longueur de diffusion ambipolaire ( $\propto\mu\tau^R$  des porteurs libres minoritaires).*

- La photoconductivité ( $\sigma_{\text{photo}}$ ):

Nous avons montré que la photoconductivité du  $\mu\text{c-Si:H}$  suit des lois de puissance en fonction de la génération équivalentes à celles de l'a-Si:H. Les valeurs de cette photoconductivité sont dans tous les cas égales ou légèrement supérieures (jusqu'à un facteur 4) à celles de l'a-Si:H. Les valeurs des exposants de ces lois de puissance sont par contre légèrement inférieures à celles mesurées pour l'a-Si:H.

- La longueur de diffusion ambipolaire ( $L_{\text{amb}}$ ):

Pour la mesure de la longueur de diffusion ambipolaire, évaluée grâce à la technique SSPG, la démarche a été un peu plus compliquée. Il a fallu tout d'abord démontrer que les conditions de validité de cette technique, sur le matériau et expérimentales, sont toujours valables pour le  $\mu\text{c-Si:H}$ . *Nous avons démontré*, en analysant les différentes possibilités amenant au non respect de ces conditions de validité, *que pour le  $\mu\text{c-Si:H}$  il est toujours possible de mesurer  $L_{\text{amb}}$ . Les conditions sur le matériau semblent toujours remplies, seules les conditions de mesures doivent parfois être adaptées.  $L_{\text{amb}}^2$  en fonction de la génération présente, tout comme  $\sigma_{\text{photo}}$ , des lois de puissance équivalentes à celles de l'a-Si:H. Les valeurs de  $L_{\text{amb}}$  sont légèrement supérieures dans le  $\mu\text{c-Si:H}$  par rapport à l'a-Si:H (jusqu'à un facteur 2) et les valeurs des exposants des lois de puissance sont légèrement inférieures pour le  $\mu\text{c-Si:H}$ .*

- Impossibilité de corréler de façon individuelle le transport électronique avec la "composition" du matériau, utilisation du paramètre b:

*Malheureusement, il n'est pas possible de corréler de façon individuelle le transport électronique avec la densité de défauts, la densité d'oxygène résiduelle ou encore la structure pour les échantillons microcristallins. Par contre, en sachant que  $\sigma_{\text{photo}}$  et  $L_{\text{amb}}$  sont également valables dans le cas du  $\mu\text{c-Si:H}$ , nous pouvons les combiner pour en tirer le paramètre b ( $\propto n_{\text{eff}}/p$ ) qui permet d'évaluer la position du niveau de Fermi de nos échantillons, et qui tient compte des effets combinés des défauts et de l'oxygène. Notons encore que pour l'instant, malgré l'anisotropie structurelle du  $\mu\text{c-Si:H}$  (structures de forme allongée et orientation cristallographique préférentielle perpendiculaire au substrat), il n'a pas été possible de mettre en évidence une anisotropie du transport électronique.*

### Stabilité du $\mu\text{c-Si:H}$

Nous avons également montré que *si les échantillons microcristallins ne dégradent pas sous l'effet de la lumière (effet Staebler-Wronski) contrairement à l'a-Si:H, ils s'oxydent lorsqu'ils sont exposés à l'air ambiant. Cela induit, comme nous l'avons mesuré, des variations de la*

photoconductivité et de la longueur de diffusion ambipolaire en fonction du temps, ainsi qu'un déplacement de la position du niveau de Fermi vers la bande de conduction. Contrairement aux couches microcristallines, *les cellules solaires ne sont pas affectées par l'oxydation* [Meier98], probablement protégées par les contacts ou les zones dopées. Si lors de la comparaison des couches entre elles on peut tenir compte de l'effet de la post-oxydation grâce au paramètre  $b$ , cet effet devient gênant lorsque l'on veut comparer le transport électronique des couches et des cellules.

### Comparaison des transports électroniques du $\mu\text{-Si:H}$ et de l' $\text{a-Si:H}$

*En examinant les valeurs de la photoconductivité et de la longueur de diffusion ambipolaire en fonction de la position du niveau de Fermi dans la bande d'énergie interdite (position contrôlée par le paramètre  $b$ ), nous avons montré que nous pouvons comparer des échantillons dont les densités de porteurs libres et les mécanismes de recombinaison diffèrent.* Pour des échantillons ayant un rapport de porteurs libres équivalent (le même  $b$ , soit le même "dopage" non intentionnel apporté par l'oxygène résiduel, la post-oxydation et les défauts qui tous déplacent le niveau de Fermi), le  $\mu\text{-Si:H}$  présente un transport électronique légèrement supérieur à l' $\text{a-Si:H}$ . En comparant les exposants des lois de puissance de  $\sigma_{\text{photo}}$  et de  $L_{\text{amb}}^2$  en fonction de la génération, nous avons également mis en évidence le fait que le modèle du transport de l' $\text{a-Si:H}$  ne coïncide pas les valeurs mesurées pour le  $\mu\text{-Si:H}$ , en tenant compte toutefois d'un transport dominé par la phase amorphe. Nous supposons de plus que cette phase amorphe possède, dans le  $\mu\text{-Si:H}$ , une densité de liaisons Si-Si tordues (densité d'états dans les queues de bandes) inférieure au cas de l' $\text{a-Si:H}$  "standard" (comme déjà suggéré par des mesures de Temps-de-Vol). En représentant les produits  $\mu\tau^R$  en fonction de  $b$  pour tous nos échantillons, nous arrivons à la conclusion que *les mesures sous illumination du transport électronique coplanaire effectuées sur du  $\mu\text{-Si:H}$  sont tout à fait similaires aux mesures effectuées sur de l' $\text{a-Si:H}$ , avec un comportement anti-corrélé des produits  $\mu\tau^R$  des porteurs majoritaires et minoritaires.*

### Le but atteint: la première utilisation du produit $\mu\tau^0$ dans le cas du $\mu\text{-Si:H}$

Nous avons alors fait un pas de plus en appliquant au  $\mu\text{-Si:H}$  le paramètre  $\mu\tau^0$  défini pour l' $\text{a-Si:H}$ . Pour une série de couches et une série de cellules incorporant ces mêmes couches comme zone  $\langle i \rangle$  nous avons montré que *le paramètre  $\mu\tau^0$  prédit de façon raisonnable l'efficacité des cellules.* Toutefois nous rendons le lecteur attentif au fait qu'il ne s'agit là que d'un résultat préliminaire. Si pour notre part, *notre conclusion à ce stade est que le transport électronique dans le  $\mu\text{-Si:H}$  est équivalent au transport électronique dans l' $\text{a-Si:H}$ , les mesures effectuées sur les cellules solaires apportent des éléments supplémentaires à ces résultats.* En effet, en mesurant la densité de photocourant en fonction de la tension appliquée, on voit que *dans le cas des cellules microcristallines la collection est assurée par dérive et par diffusion, alors que pour les cellules amorphes la collection est assurée par dérive uniquement.*

## Perspectives

Malgré le fait que ce travail donne une première vue d'ensemble du transport électronique dans le silicium microcristallin, de nombreux points restent encore à éclaircir. Les paramètres du transport doivent être étudiés pour une gamme de valeurs de  $b$  plus importante. Plus particulièrement, un léger dopage type  $\langle p \rangle$  permettrait de confirmer ou d'infirmer la validité du modèle de l' $\alpha$ -Si:H dans les autres domaines de  $b$ . L'étude comparative des transports coplanaires et perpendiculaires doit également être réalisée, avec les perspectives qu'ouvrent les premières mesures de la diffusion perpendiculaire réalisées ici. En effet, celles-ci semblent indiquer, lorsqu'elles sont comparées à  $L_{amb}$ , l'existence d'une anisotropie dans le transport électronique. L'observation plus systématique de la structure du  $\mu c$ -Si:H, notamment la fraction cristalline et la porosité du matériau, pourrait également affiner la relation structure-transport lors du passage d'un matériau  $\alpha$ -Si:H à un matériau  $\mu c$ -Si:H. Finalement, une comparaison beaucoup plus étendue entre les couches et les cellules solaires incorporant ces mêmes couches comme zone  $\langle i \rangle$  pourrait, à notre avis, aider à la compréhension du transport électronique dans le silicium microcristallin.

## ANNEXE 1

	dilution <sup>1</sup> [%]	puissance [watts]	fréquence [MHz]	épaisseur [µm]
série en dilution*				
P070396G	1.25	6	110	1.8
P120396G	2.5	6	110	1.9
P060396G2	5	6	110	1.6
P060396G	7.6	6	110	1.9
série en puissance n° 1*				
P270197G	5	9	130	2.6
P210197G	5	11	130	2.2
P200197G	5	13	130	2.6
P170197G	5	16	130	2.1
P240197G	5	19	130	2.8
P280197G	5	22	130	2.1
P280197B	5	25	130	2.3
P290197A	5	30	130	2.5
série en puissance n° 2*				
P020487G	7.5	20	130	2.1
P030397G	7.5	30	130	2.1
P0303972	7.5	40	130	1.8
P120397G	7.5	50	130	2.2
P050397G	7.5	60	130	1.6
P060397G	7.5	70	130	2.5
série en puissance n° 3 <sup>+</sup>				
X180997	5	20	130	2.0
X011097	5	27	130	1.8
X230997/2	5	35	130	2.1
X240997	5	50	130	1.8
X250997	5	70	130	1.7
X300997/1	5	85	130	2.0

Déposés sur verre AF45 (Schott) (mesures de transport et optique), sur "wafer" Si poli <100> (IR, SIMS) et sur verre/chrome semi-transparent (TOF).

<sup>1</sup> dilution:  $\frac{[\text{SiH}_4]}{[\text{SiH}_4]+[\text{H}_2]}$

\* P. Torres

+ S. Dubail

## REFERENCES

---

- [Amato91] G. Amato, G. Benedetto, L. Boarino, M. Maringelli et R. Spagnolo, *Appl. Phys. A* **52**, 280 (1991).
- [Anderson58] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **109**, 1492 (1958).
- [Ashcroft87] N. W. Ashcroft et N. D. Mermin, *Solid State Physics*, CBS PUBLISHING ASIA LTD, Hong Kong (1987). ISBN 0-03-049346-3.
- [Balberg92] I. Balberg, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **258**, 693 (1992).
- [Bardet96] E. Bardet, J.E. Bourée, M. Cuojot, J. Dixmier, P. Elkaim, J. Le Duigou, A.R. Midya et J. Perrio, *J. Non-Cryst. Solids* **198-200**, 867 (1996).
- [Beck93] N. Beck, N. Wyrsh, E. Sauvain et A. Shah, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **297**, 479 (1993).
- [Beck96] N. Beck, J. Meier, J. Fric, Z. Remeš, A. Poruba, R. Flückiger, J. Pohl, A. Shah et M. Vaněček, *J. Non-Cryst. Solids* **198-200**, 903 (1996).
- [Beck96.2] N. Beck, N. Wyrsh, Ch. Hof et A. Shah, *J. Appl. Phys.* **79**, 9361 (1996).
- [Beck97] N. Beck, thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, UFO Atelier für Gestaltung & Verlag GbR (1997). ISBN 3-930803-26-7.
- [Beck97.2] N. Beck, P. Torres, J. Fric, Z. Remeš, A. Poruba, Ha Stuchliková, A. Fejfar, N. Wyrsh, M. Vaněček, J. Kočka et A. Shah, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **452**, 761 (1997).
- [Beck97.3] N. Beck, communications privées.
- [Braunstein58] R. Braunstein, A. R. Moore et F. Herman, *Phys. Rev.* **109**, 695 (1958).
- [Brodsky77] M. H. Brodsky, M. Cardona et J. J. Cuomo, *Phys. Rev. B* **16**, 3556 (1977).
- [Brüggemann98] R. Brüggemann, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 499 (1998).
- [Cho94] S.M. Cho, S.S. He et G. Lucovsky, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **336**, 583 (1994).
- [Cohen-Tannoudji86] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë, *Mecanique Quantique*, tome II, 3<sup>ème</sup> édition, Hermann, Paris (1986). ISBN 2-7056-6121-2.

- [Curtins86] H. Curtins et S. Vepřek, *Sol. State Comm.* **57**, 215 (1986).
- [Curtins87] H. Curtins, N. Wyrsh, M. Favre et A. Shah, *Plasma Chem.&Plasma Proc.* **7**, 267 (1987).
- [Favre87] M. Favre, H. Curtins et A. V. Shah, *J. Non-Cryst. Solids* **97-98**, 731 (1987).
- [Favre89] M. Favre, H. Curtins et M. Vaněček, *J. Non-Cryst. Solids* **114**, 405 (1989).
- [Feng93] G.F. Feng, M. Katiyar, Y.H. Yang, J.R. Abelson et N. Maley, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **283**, 501 (1993).
- [Filiński72] I. Filiński, *Phys. Stat. Sol. (b)* **49**, 577 (1972).
- [Finger94] F. Finger, P. Hapke, M. Luysberg, R. Carius, H. Wagner et M. Scheib, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2588 (1994).
- [Finger96] F. Finger, R. Carius, P. Hapke, L. Houben, M. Luysberg et M. Tzolov, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **452**, 725 (1996).
- [Flückiger95] R. Flückiger, thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, (1995). ISBN 3-89191-965-4.
- [Flückiger95.2] R. Flückiger, J. Meier, M. Goetz et A. Shah, *J. Appl. Phys.* **77**, 712 (1995).
- [Goodman61] A. M. Goodman, *J. Appl. Phys.* **32**, 2550 (1961).
- [Grebner93] S. Grebner, F. Wang et R. Schwarz, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **283**, 513 (1993).
- [Green95] M. A. Green et M. J. Keevers, *Prog. in Photovoltaics: Research and Applications* **3**, 189 (1995).
- [Hanna96] J. Hanna, T. Obuchi and M. Yamamoto, *J. Non-Cryst. Solids* **198-200**, 879 (1996).
- [Haridim93] M. Haridim, K. Weiser et H. Mell, *Phil. Mag. B* **67**, 171 (1993).
- [Hecht32] K. Hecht, *Z. Phys.* **77**, 235 (1932).
- [Hecht87] E. Hecht, *Optics*, 2<sup>ème</sup> édition, Addison-Wesley Publishing Company, (1987). ISBN 0-201-11611-1.
- [Heintze 96] M. Heintze et R. Zedlitz, *J. Non-Cryst. Solids* **198-200**, 1038 (1996).
- [Hubin94] J. Hubin, thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, (1994).
- [Hubin95] J. Hubin, A. Shah, E. Sauvain et P. Pipoz, *J. Appl. Phys.* **78**, 6050 (1995).
- [Jackson82] W. B. Jackson, N. M. Amer, *Phys. Rev. B* **25**, 5559 (1982).
- [Jackson83] W. B. Jackson, N. M. Johnson et D. K. Biegelsen, *Appl. Phys. Lett.* **43**, 195 (1983).

- [Kamins88] T. Kamins, *Polycrystalline Silicon for Integrated Circuit Applications*. Kluwer Academic Publishers, (1988). ISBN 0-89838-259-9.
- [Kanicki89] J. Kanicki, E. Hasan, J. Griffith, T. Takamori et J. C. Tsang, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **149**, 239 (1989).
- [Keppner95] H. Keppner, U. Kroll, J. Meier et A. Shah, *Sol. State Phen.* **44-46**, 97 (1995).
- [Keppner97] H. Keppner, P. Torres, J. Meier, R. Platz, D. Fischer, U. Kroll, S. Dubail, J.A. Anna Selvan, N. Pellaton Vaucher, Y. Ziegler, R. Tschärner, Ch. Hof, N. Beck, M. Goetz, P. Pernet, M. Goerlitzer, N. Wyrsh, J. Vuille, J. Cuperus, A. Shah et J. Pohl, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **452**, 865 (1997).
- [Kondo98] M. Kondo, T. Nishimiya, K. Saito et A. Matsuda, *Proc. of the 17th ICAMS, Budapest (1997)*. Edition spéciale de *J. Non-Cryst. Solids* **227-230**, 1031 (1998).
- [Konuma87] M. Konuma, H. Curtins, F.-A. Sarott et S. Vepřek, *Phil. Mag. B* **55**, 377 (1987).
- [Kroll94] U. Kroll, thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, (1994). ISBN 3-89191-905-0.
- [Kroll96] U. Kroll, I. Meier, A. Shah, S. Mikhailov et J. Weber, *J. Appl. Phys.* **80**, 4971 (1996).
- [Kroll98] U. Kroll, J. Meier, P. Torres, J. Pohl et A. Shah, *Proc. of the 17th ICAMS, Budapest (1997)*. Edition spéciale de *J. Non-Cryst. Solids* **227-230**, 68 (1998).
- [Lang82] D. V. Lang, J. D. Cohen et J. P. Harbison, *Phys. Rev. B* **25**, 5285 (1982).
- [Lecomber83] P. G. Lecomber, G. Willeke et W.E. Spear, *J. Non-Cryst. Solids* **59-60**, 795 (1983).
- [Liu86] H. Liu et M. Xu, *Sol. State Comm.* **58**, 601 (1986).
- [Lucovsky79] G. Lucovsky, R. J. Nemanich et J. Knights, *Phys. Rev. B* **19**, 2064 (1979).
- [Lucovsky93] G. Lucovsky, C. Wang, M.J. Williams, Y.L. Chen et D.M. Maher, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **283**, 443 (1993).
- [Luft93] W. Luft, Y. Simon et T. Suo, *Hydrogenated amorphous silicon alloy deposition processes*, Marcel Dekker Inc. (1993). ISBN 0-8247-9146-0.
- [Luysberg97] M. Luysberg, P. Hapke, R. Carius et F. Finger, *Phil. Mag. A* **75**, 31 (1997).
- [Martin98] J.-L. Martin et A. Georges, *Caractérisation expérimentale des matériaux II*, *Traité des matériaux 3*, 1<sup>ère</sup> édition, Presses Polytechnique et Universitaires Romandes, Lausanne (1998).

- ISBN 2-88074-364-8.
- [Matsuda82] A. Matsuda, K. Kumagai et K. Tanaka, *Jap. J. Appl. Phys.* **22**, L34 (1982).
- [Matsumoto98] T. Matsumoto, M. Kondo, S. V. Nair et Y. Masumoto, *Proc. of the 17th ICAMS, Budapest (1997)*. Edition spréciale de *J. Non-Cryst. Solids* **227-230**, 320 (1998)
- [Mattenberger86] F. Mattenberger et S. Vepfek, *CHEMTRONICS*, vol.1, 107 (1986).
- [McKelvey66] J. P. McKelvey, *Solid state and Semiconductor physics*, New-York: Harper and Row, (1966).
- [Meier94] J. Meier, S. Dubail, R. Flückiger, D. Fischer, H. Keppner et A. Shah, *Proc. of 1<sup>st</sup> WCPEC*, 409 (1994).
- [Meier96] J. Meier, P. Torres, R. Platz, S. Dubail, U. Kroll, J.A. Anna Selvan, N. Pellaton Vaucher, Ch. Hof, D. Fischer, H. Keppner, A. Shah, K.-D. Ufert, P. Giannoulès et J. Koehler, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **420**, 3 (1996).
- [Meier98] J. Meier, S. Dubail, J. Cuperus, U. Kroll, R. Platz, P. Torres, J.A. Anna Selvan, P. Pernet, N. Beck, N. Pellaton Vaucher, Ch. Hof, D. Ficher, H. Keppner et A. Sbah, *Proc. of the 17th ICAMS, Budapest (1997)*. Edition spréciale de *J. Non-Cryst. Solids* **227-230**, 1250 (1998)
- [Mettler94] A. Mettler, thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, (1994).
- [Möller93] H. J. Möller, *Semiconductors for Solar Cells*, ARTECH HOUSE, INC., (1983).  
ISBN 0-89006-574-8.
- [Moore83] A. R. Moore, *J. Appl. Phys.* **54**, 222 (1983).
- [Mott79] N. F. Mott et E. A. Davis, *Electronic processes in non-crystalline material*, 2ème édition, Oxford Press (1979).  
ISBN 0-19-851288-0.
- [Nishida84] S. Nishida, M. Konagai et K. Takahashi, *Thin. Sol. Films* **112**, 7 (1984).
- [Overhof98] H. Overhof et M. Otte, *Proc. of Int. Symp. on Cond. Matter Physics (ISCMP'96)*, Varna (1996). Publié dans *Future Directions in Thin Film Science and Technology*, World Scientific, Singapore, 23 (1998).
- [Pierz91] K. Pierz, W. Fuhs et H. Mell, *Phil. Mag. B* **63**, 123 (1991).
- [Pipoz92] P. Pipoz, E. Sauvain, J. Hubin et A. Shah, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **258**, 777 (1992).
- [Pipoz95] P. Pipoz, thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, (1995).  
ISBN 2-9510115-0-4.
- [Ritter86] D. Ritter, E. Zeldov et K. Weiser, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 791 (1986).

- [Ritter87] D. Ritter, K. Weiser et E. Zeldov, *J. Appl. Phys.* **62**, 4563 (1987).
- [Rose63] A. Rose, *Concepts in Photoconductivity and Allied Problems*, Interscience Publishers, John Wiley&sons, (1963).
- [Ruff98] D. Ruff, H. Mell, L. Tbooth, G. Huhn, I. Sieber et W. Fuhs, *Proc. of the 17th ICAMS, Budapest (1997)*. Edition spréciale de *J. Non-Cryst. Solids* **227-230**, 1011 (1998).
- [Sarid94] D. Sarid, *Scanning Force Microscopy with applications to electric, magnetic and atomic forces*, 2<sup>ème</sup> édition, Oxford University Press (1994). ISBN 0-19-509204-X.
- [Sauvain90] E. Sauvain, A. Shah et J. Hubin, 21<sup>st</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Kissimimee Florida, 1560, (1990).
- [Sauvain92] E. Sauvain, thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, (1992).
- [Sauvain94] E. Sauvain, P. Pipoz, A. Shah et J. Hubin, *J. Appl. Phys.* **75**, 1722 (1994).
- [Seto75] J. Y. W. Seto, *J. Appl. Phys.* **46**, 5247 (1975).
- [Schwarz85] R. Schwarz, D. Slobodin et S. Wagner, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 740 (1985).
- [Schwarz87] R. Schwarz, S. Goedecker, T. Muschik, N. Wyrsh, A. V. Shah et H. Curtins, *J. Non-Cryst. Solids* **97-98**, 759 (1987).
- [Shah89] A. Shah, E. Sauvain et J. Hubin, *J. Non-Cryst. Solids* **114**, 402 (1989).
- [Shah93] A. Shah, J. Hubin, E. Sauvain, P. Pipoz, N. Beck et N. Wyrsh, *J. Non-Cryst. Solids* **164-166**, 485 (1993).
- [Shah94] A. Shah, *Matériaux électroniques amorphes*, Vol.2, 2<sup>ème</sup> édition, (1994).
- [Shah96] A. Shah, J. Hubin, R. Platz, M. Goerlitzer et N. Wyrsh, *J. Non-Cryst. Solids* **198-200**, 548 (1996).
- [Smith78] R. A. Smith, *Semiconductors*, Cambridge University Press (1978). ISBN 0-521-21824-1.
- [Spear83] W. E. Spear, G. Willeke et P. LeComber, *Physica* **117B&118B**, 908 (1983).
- [Staebler77] D. L. Staebler et C. Wronski, *Appl. Phys. Lett.* **31**, 292 (1977).
- [Street83] R. A. Street, J. Zesch et M. J. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **43**, 672 (1983).
- [Stutzmann85] M. Stutzmann, W. B. Jackson et C. C. Tsai, *Phys. Rev. B* **32**, 23 (1985).

- [Swanepoel83] R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **16**, 1214 (1983).
- [Symons87] J. Symons, K. Baert, J. Nijs et R. Mertens, *J. Non-Cryst. Solids* **97-98**, 1315 (1987).
- [Sze83] S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2ème édition, Mohinder Singh Sejwal (Wiley Eastern Limited, New Dehli), (1983).  
ISBN 0-85226-757-6.
- [Sze88] S.M. Sze, *VLSI Technology*, McGraw-Hill Book Co., International Edition, (1988).  
ISBN 0-07-100347-9.
- [Tanaka97] K. Tanaka, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **452**, 3 (1997).
- [Taylor72] G. W. Taylor et J. G. Simmons, *J. Non-Cryst. Solids B* **10**, 940 (1972).
- [Toet96] D. Toet, S. Eitel, P.V. Santos et M. Heintze, *J. Non-Cryst. Solids* **198-200**, 887 (1996).
- [Torres96] P. Torres, J. Meier, R. Flückiger, U. Kroll, J.A. Anna Selvan, H. Keppner, A. Shah, S. D. Littelwood, I. E. Kelly et P. Giannoulès, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1373 (1996).
- [Torres97] P. Torres, H. Keppner, J. Meier, U. Kroll, N. Beck et A. Shah, *Phys. Stat. Sol. (a)* **163**, R9 (1997).
- [Torres97.2] P. Torres, J. Meier, U. Kroll, N. Beck, H. Keppner et A. Shah, 26<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anaheim California, 711 (1997).
- [Torres98] P. Torres, thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, (1998). Sera publié.
- [Usui79] S. Usui et M. Kikuchi, *J. Non-Cryst. Solids* **34**, 1 (1979).
- [Vaillant86] F. Vaillant et D. Jousse, *Phys. Rev. B* **34**, 4088 (1986).
- [Vaněček81] M. Vaněček, J. Kočka, J. Stuchlík et A. Tříska, *Sol. State Comm.* **39**, 1199 (1981).
- [Vaněček98] M. Vaněček, A. Poruba, Z. Remeš, N. Beck et M. Nesládek, *Proc. of the 17th ICAMS, Budapest* (1997). Edition spéciale de *J. Non-Cryst. Solids* **227-230**, 967 (1998).
- [Vaněček98.2] M. Vaněček, meeting NEST, Aachen (1998), non publié.
- [Vepřek68] S. Vepřek et V. Mareček, *Sol. Stat. Electronics* **11**, 683, (1968).
- [Vepřek83] S. Vepřek, Z. Iqbal, R. O. Kühne, P. Capezzuto, F.-A. Sarott et J. K. Gimzewski, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **16**, 6241 (1983).
- [Wang90] C. Wang et G. Lucovsky, *Proc. of the 21<sup>st</sup> IEEE PVSC, Kissimee*, 1614 (1990).
- [Wang92] F. Wang, R. Schwarz et S. Grebner, *Proc. of int. Conf. of Phys. of Semicond., 21<sup>ème</sup> ICPS, Beijing, 2008* (1992).

- [Wells74] O. C. Wells, *Scanning Electron Microscopy*, McGraw-Hill, (1974).  
ISBN 0-07-069253-X.
- [Willeke82] G. Willeke, W. E. Spear, D. I. Jones et P. G. LeComber, *Phil. Mag. B* **46**, 177 (1982).
- [Wyrsh96] N. Wyrsh, M. Goerlitzer, N. Beck, J. Meier, A. Shah, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **420**, 801 (1996).
- [Wyrsh98] N. Wyrsh, N. Beck, J. Meier, P. Torres et A. Shah, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*(1998), à publier.
- [Wyrsh98.2] Communications privées.

## REMERCIEMENTS

---

*"Dans la vie il faut savoir compter, mais pas sur les autres."  
Paul-Jean Toulet (1867-1920)*

Je souhaite tout d'abord remercier chaleureusement le Professeur Shah, pour m'avoir accueillie au sein de son groupe. Durant ce travail il m'a suffisamment fait confiance pour me laisser développer mes propres idées et travailler de façon tout à fait autonome. Nos discussions animées, ses commentaires, ses suggestions pertinentes m'ont permis d'aller de l'avant et je lui dois en grande partie d'avoir mené à bien ce travail de recherche.

Je désire ensuite remercier Nicolas Wyrsh pour tous ses bons conseils, certainement pas toujours appréciés à leur juste valeur.

Un grand merci également à toute l'équipe des "technologues" : sans eux pas une seule ligne de ce travail n'aurait existée, et je leur suis infiniment reconnaissante de l'immense travail qu'ils ont effectué pour moi.

Pour Joëlle Vuille et Sébastien Dubail, je veux avoir une attention particulière, pour m'avoir soutenue et encouragée, ainsi que pour leur patience à écouter tous les "malheurs" inhérents à un travail de recherche.

Pour toutes les autres personnes du groupe qui à un moment ou à un autre ont pris part à ce travail un grand merci.

Je veux encore remercier mes experts, les Professeurs H. Beck, R. Dändliker, M. Hegems et P. Renaud d'avoir accepté la charge de travail que représente la lecture d'une thèse malgré un emploi du temps parfois très chargé. J'espère qu'ils auront tout de même trouvé du plaisir à cette lecture et je les remercie vivement.

Pour Jean-Claude les mots me manquent alors simplement merci au "ch'tit pou".

A toute ma famille, bien loin des préoccupations que procure le déplacement d'un électron ou l'empilement de quelques atomes, mais qui depuis toujours me soutient, "un gros bec".

Finalement une petite caresse à Banjo pour les longues ballades qui m'ont permis de garder les pieds sur terre, même avec la tête dans les étoiles.